

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SIDNEI SCHMITZ

**TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO EM AÇO AUSTENÍTICO
EN 10090 X50**

CURITIBA

2014

SIDNEI SCHMITZ

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO EM AÇO AUSTENÍTICO
EN 10090 X50

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Scheid

CURITIBA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

SIDNEI SCHMITZ

TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO EM AÇO AUSTENÍTICO

EN 10090 X50

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração MANUFATURA.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Paulo Cesar Borges
UTFPR

Prof^a. Dr^a. Karin Graf
UFPR

Prof. Dr. Paulo Victor P. Marcondes
UFPR

Curitiba, 05 de Dezembro de 2014

A minha esposa Cacilda e filhos Michele e Felipe.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosa Weber Schmitz e José Reinaldo Schmitz (in memoriam) ao grande exemplo e esforço para criação dos filhos com dignidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Adriano Scheid pela constante motivação e suporte.

Aos colegas de trabalho da Renault DE-TC, pelos auxílios nas análises, disponibilização dos seus tempos e flexibilização de horários. Em especial a Tais Ital, Rafael Senk e Giseli Verges (supervisão e equipe de metalurgia respectivamente).

A toda equipe da UFPR pelo auxílio e discussões especialmente para Metz, professora Karin Graf e professor Athayde além dos demais profissionais dos laboratórios Tribolab, MEV e difração de RX.

Ao meu colega Adriano Moreno da empresa SDS Plasma, pelo auxílio nas nitreções e consultas técnicas.

Ao Prof. Dr. Paulo Borges da UTFPR, pelo grande apoio e suporte técnico.

Ao amigo do ITFPR Cristiano Brunetti pelas discussões e grande ajuda.

A equipe do laboratório de Plasma da UTFPR pelo auxílio nas nitreções: Carlos Farias, Sabrina R. Meira e Elisiane M. Berton.

As empresas Renault do Brasil, SDS Plasma e TRW Automotive pelo apoio na realização deste projeto.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.
(Marthin Luther King)

RESUMO

Válvulas para motores a combustão interna necessitam de materiais ou revestimentos para atuar em condição severa que envolve elevada temperatura, ambientes corrosivos e baixa lubricidade. A aplicação requer aços com boa tenacidade, aliada à elevada resistência ao desgaste, principalmente na área de contato entre a válvula e a sede de válvula. O aço austenítico EN 10090 X50 é comumente aplicado a válvulas em motores a combustão, entretanto, encontra condições mais severas de uso em motores tipo “*flexfuel*”. Uma das soluções utilizadas para melhorar o desempenho das válvulas é a aplicação do tratamento termoquímico de nitretação. O presente projeto estudou o tratamento termoquímico de nitretação do aço EN 10090 X50 com o objetivo de caracterizar as camadas desenvolvidas na superfície do componente. O estudo foi realizado em três etapas: 1) Caracterização do aço e da nitretação industrialmente aplicada por banhos de sais, 2) estudo experimental do tratamento de nitretação a plasma e, 3) Proposição e caracterização de nitretações industriais a plasma. Para tal, válvulas do aço X50 foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, dureza Vickers e difração de raios X. Em caráter complementar, algumas camadas formadas foram caracterizadas quanto à difusão dos elementos Carbono e Nitrogênio por espectrometria de descarga luminescente (GDOS). O coeficiente de atrito foi utilizado como medida comparativa e determinado a partir de ensaios em tribômetro. As válvulas tratadas em banhos de sais apresentaram endurecimento superficial relacionado à formação de camada de compostos e zona de difusão com dureza superior a 1000 HV. Os tratamentos experimentais de nitretação a plasma com atmosfera $N_2 + H_2$ promoveram similar endurecimento superficial e composição de camadas de difusão e compostos, cuja formação mostrou dependência com o tempo, atmosfera de tratamento e geometria do componente. O comportamento das amostras tratadas por nitretação a plasma foi similar ao tratamento em banhos de sais, considerando as medidas de coeficiente de atrito e largura de trilhas de desgaste formadas. Os ciclos industriais de tratamento a plasma foram realizados com atmosfera $N_2 + H_2 + CH_4$ e levaram à ausência de camada de compostos.

Palavras-chave: Nitretação a Plasma. Aço X50. válvulas de motor à combustão.

ABSTRACT

Engine valves request wear resistant materials and / or coatings to withstand an operation condition involving high temperature, corrosion and low lubricity. This application demands high toughness steels, allied to high wear resistance, especially on contact areas between valve and the seat of the valve. Austenitic steel EN 10090 X50 is commonly used for engines valves, but more corrosive environments and lower lubricity is experienced on bi-fuel "*flex-fuel*". Therefore, valves require enhanced surface properties. A solution often used to improve valves performance is the nitriding thermochemical treatment. This work studied the nitriding thermochemical treatment of EN 10090 X50 steel, to characterize formed layers at the valves surface. The study was developed thru three different steps: 1) Characterization of steel and industrial salt bath treated valves, 2) Experimental study of thermochemical plasma nitriding, and 3) Purpose and characterization of plasma industrial trials. So, X50 steel valves were characterized by optical and scanning electron microscopy, Vickers Hardness and X-ray diffraction analysis. In addition, Glow Discharge Optical Spectrometry (GDOS) was conducted to characterize diffusion of Carbon and Nitrogen into treated layers. Wear tests were performed to compare performance of different treatments and friction coefficient was measured on tribometer. Salt baths treated valves showed surface hardening related to the presence of a compound layer and diffusion layer. Measured hardness was superior to 1000 HV. Experimental plasma treatment performed with $N_2 + H_2$ atmosphere leaded to similar surface hardening and presented compounds and diffusion layers at the surface, showing dependence between treatment time, atmosphere and component geometry. Plasma nitrided samples presented similar behavior than salt baths considering friction coefficient and worn track width. Industrial treatments performed with $N_2 + H_2 + CH_4$ atmosphere induced no compounds layer formation at the surface.

Keywords: Plasma Nitriding. X50 steel. engines valves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estágios de um motor a combustão interna quatro- tempos, ciclo Otto (STANDARD RENAULT, 2004).....	28
FIGURA 2- Esquema das principais regiões de uma válvula (STANDARD RENAULT, 2004).	29
Figura 3- Desenhos esquemáticos de válvulas e a montagem no motor (STANDARD RENAULT, 2004).	30
Figura 4- Deposição de Stellite na região de assentamento	31
Figura 5- Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa a 520°C. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn (PYE, 2003).....	40
Figura 6- Diagrama de fases binário Fe-N (adaptado de PYE, 2003).....	42
Figura 7- Interações que podem ocorrer durante o processo de nitretação a plasma (PYE, 2003).....	47
Figura 8- Esquema de um sistema simples de nitretação à plasma (adaptado de JUNIOR, 2002).....	48
Figura 9- Fluxograma experimental adotado neste projeto.	52
Figura 10- Esquema do reator de nitretação a plasma utilizado nos experimentos (adaptado de BERNARDELLI, 2007).	56
Figura 11- Foto mostrando suporte com termopar e o posicionamento das 8 amostras.....	57
Figura 12- Fotografia do reator de plasma utilizado nos tratamentos experimentais em laboratório.	58
Figura 13- Amostras durante o processo de nitretação a plasma.	58
Figura 14- Esquema do reator industrial de nitretação a plasma.	59
Figura 15- Fotografia do reator industrial de nitretação a plasma.	59
Figura 16- Ciclos de tratamento de nitretação com atmosfera 5%N ₂ +75%H ₂ +20%Ar. a) condição 2 (2 h), b) condição 3 (4 h) e c) condição 4 (8 h).	61

Figura 17- Ciclos de tratamento de nitretação com atmosfera 25%N ₂ +75%H ₂ +20%Ar, a) condição 5 (2 h), b) condição 6 (4 h) e c) condição 7 (8 h).	62
Figura 18- Esquema das posições das endentações, utilizadas para o levantamento dos perfis de dureza.	63
Figura 19- Região de realização das análises químicas através de GDOS: Face das válvulas.	65
Figura 20- Dispositivo para fixação e alinhamento da superfície de assentamento da válvula.	65
Figura 21- Posicionamento das amostras para avaliação do assentamento da válvula no tribômetro.	66
Figura 22- Medição da rugosidade superficial na região de assentamento da válvula.	67
Figura 23- Esquema mostrando as regiões analisadas nas válvulas.	67
Figura 24- Análise química semi-quantitativa por EDX do aço EN 10090 X50. Morfologias das fases presentes, provável: a) Grão, aço base X50 (CFC austenítico), b) Fase dispersa na matriz, destaque para Nb [C, N], c) Imagem MEV da microestrutura do aço X50, d)= Fase dispersa na matriz, destaque para carbonetos [Cr, W] e e) Contorno de grão, destaque para carbonetos [Fe, Cr,].	71
Figura 25- Microestrutura do aço X50. Região de assentamento. Estado de fornecimento. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	71
Figura 26- Microestrutura do aço EN 10090 X50. Região da face. Estado de fornecimento. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	72
Figura 27- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Regiões de assentamento e face da válvula. Estado de fornecimento.	72
Figura 28- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação industrial banhos de sais.	73

Figura 29- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação industrial banhos de sais. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	73
Figura 30- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação industrial banhos de sais. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	74
Figura 31- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Regiões do assentamento e face. Nitretação industrial banhos de sais.	74
Figura 32- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar.....	76
Figura 33- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar.....	76
Figura 34- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar- 2h. . a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	77
Figura 35- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar- 4h. . a) Imagem MEV com magnificação ~ 1000x e b) Imagem MEV com magnificação ~ 2000x	78
Figura 36- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5% N ₂ + 75% H ₂ + 20% Ar- 8h. . a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	78
Figura 37- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	78
Figura 38- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	79

Figura 39- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	79
Figura 40- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar.....	80
Figura 41- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar.....	80
Figura 42- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	81
Figura 43- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	81
Figura 44- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.	82
Figura 45- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	82
Figura 46- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	82
Figura 47- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.....	83
Figura 48- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental a plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar.....	83
Figura 49- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar.....	84

Figura 50- Microanálise química via EDS/ EDX em linha dos elementos C, N e Fe nas camadas presentes. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N ₂ + 55% H ₂ + 20% Ar- 8h.	85
Figura 51- Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar - 8h com variação da camada nitretadas (espessuras) ao longo da geometria. Regiões de assentamento e face.	87
Figura 52- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a) e face b). Nitretação industrial banhos de sais.....	88
Figura 53- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a), b) e c) e face d), e) e f). Nitretação experimental plasma 5% N ₂ + 75% H ₂ + 20% Ar - 2h, 4h e 8h.	89
Figura 54- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a), b) e c) e face d), e) e f). Nitretação experimental plasma 25% N ₂ + 55% H ₂ + 20% Ar - 2h, 4h e 8h.	90
Figura 55- Comparação das camadas e subcamadas modificadas. Região do assentamento. Condições: banhos de sais e experimental plasma 5%N ₂ e 25%N ₂ - 2h, 4h e 8h.	91
Figura 56- Comparações das camadas e subcamadas modificadas. Região da face. Condições: banhos de sais e experimental plasma 5%N ₂ e 25%N ₂ - 2h, 4h e 8h.	92
Figura 57- Comparação da micrografia com as durezas superficiais. Região de assentamento (maior camada modificada). Nitretação experimental plasma 25% N ₂ + 55% H ₂ + 20% Ar - 8h.	93
Figura 58- Comparação da micrografia com as durezas superficiais. Região de assentamento. Nitretação por banhos de sais.	93
Figura 59- Análise química via GDOS. Região da Face. Nitretação por Banhos de sais.....	94
Figura 60- Análise química via GDOS. Região da Face. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar - 8h.....	95

Figura 61- Rugosidade Ra. Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento, banhos de sais e experimental plasma 5%N ₂ e 25%N ₂	96
Figura 62- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Estado de fornecimento.....	97
Figura 63- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação industrial em banhos de sais.	98
Figura 64- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5% N ₂ + 75% H ₂ + 20% Ar. a) 2h, b) 4h e c) 8h.	99
Figura 65- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N ₂ + 55% H ₂ + 20% Ar. a) 2h, b) 4h e c) 8h.	100
Figura 66- Largura máxima da trilha. Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento. Industrial em banhos de sais e experimental a plasma 5% N ₂ , 25% N ₂	101
Figura 67- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Estado de fornecimento.	102
Figura 68- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação industrial banhos de sais.	103
Figura 69- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar.....	103
Figura 70- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar.....	104
Figura 71- Coeficiente de atrito médio . Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento, banhos de sais e experimental plasma 5%N ₂ e 25%N ₂	104
Figura 72- Perfil de microdureza superficial. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 8 (Tabela 14).	106
Figura 73- Perfil de microdureza superficial. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 9 (Tabela 14).	106

Figura 74- Microestrutura do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 8. a) Imagem em microscópio confocal e b) Imagem MEV.	107
Figura 75- Microestrutura do aço EN 10090 X50 na região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 9. a) Imagem em microscópio confocal e b) Imagem MEV.	108
Figura 76- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação industrial a plasma nas condições 4 e 5.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparativo entre o processo de fabricação de uma válvula bimetálica com e sem tratamento termoquímico de nitretação (STANDARD RENAULT, 2004).	33
Tabela 2- Materiais para válvulas de motores a combustão (EN 10090,1998).	37
Tabela 3- Especificação da composição química (EN 10090, 1998).	38
Tabela 4- valores de referência de propriedades mecânicas a temperatura ambiente (EN 10090, 1998).	38
Tabela 5- Valores de referência das propriedades mecânicas em função da temperatura.	38
Tabela 6- Valores de referência, propriedades de resistência à fluência após 1000 h a várias temperaturas (EN 10090, 1998).	38
Tabela 7- Materiais e propriedades de vários materiais (ALVES JR, 2001).	39
Tabela 8- Resumo das informações do aço utilizado nos experimentos.	53
Tabela 9- Especificação da composição química ^(e) e composição química verificada ^(v) para os aços usados no trabalho.	54
Tabela 10- Resumo das condições de nitretação aplicadas ao aço EN 10090 X50.	55
Tabela 11- Nitretação industrial em banhos de sais (condição 1).	60
Tabela 12- Nitretação experimental a plasma com atmosfera 5%N ₂ + 75% H ₂ + 20% Ar (condição 2, 3 e 4).	60
Tabela 13- Nitretação experimental a plasma com atmosfera 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar (condição 5, 6 e 7).	60
Tabela 14- Nitretações industriais a plasma (condições 8 e 9).	61
Tabela 15- Resumo dos ensaios realizados nas regiões das válvulas para cada condição de nitretação.	68
Tabela 16- Espessuras médias de camadas superficiais modificadas.	88

Tabela 17- Resultados obtidos na região de assentamento para a amostra no estado de fornecimento.....	97
Tabela 18- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento para a amostra nitretada em banhos de sais	98
Tabela 19- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento atmosfera 5% N ₂ + 75% H ₂ + 20% Ar por 2h, 4h e 8h.	99
Tabela 20- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento. Atmosfera 25% N ₂ + 55% H ₂ + 20% Ar- 2h, 4h e 8h.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

25% N ₂	Atmosfera 25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar
5% N ₂	Atmosfera 5% N ₂ + 75%H ₂ + 20% Ar
A	Alongamento máximo no limite de ruptura
ABNT	Associação Brasileira de normas técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano de Ferro e Aço)
CFC	Cúbico de Face Centrada
<i>cut-off</i>	Distância de corte
DRX	Difração de Raios- X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
EM	Euro Norma
<i>Flexfuel</i>	Motores multicomcombustível.
GDOS	<i>Glow Discharge Optical Spectrometry</i> (Espectrômetro de emissão óptica por descarga luminescente)
HMV	<i>Hardness Micro Vicker</i> (Microdureza na escala Vickers)
HRC	<i>Hardness Rockwell C</i> (Dureza na escala Rockwell C)
HV	<i>Hardness Vickers</i> (Dureza na escala Vickers)
ISO	International Organization for Standardization (Organização internacional de normalização)
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i> (Pulso com largura modulada)
Ra	Rugosidade média
Rm	Tensão de Resistência mecânica máxima
Rp0,2	Tensão de escoamento em 0,2 %.
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i> (Vazão padrão de centímetros cúbicos por minute)
<i>S-Phase</i>	Austenita expandida
t	Tempo
T	Temperatura
t-off	Tempo desligado
t-on	Tempo ligado
wt%	<i>Weight percent</i> (percentual em massa)

X50

Aço **X50**CrMnNiNbN21-9 segundo norma EN 10090

Z

Percentagem de redução de área no limite de ruptura

LISTA DE SÍMBOLOS

μ	- Coeficiente de atrito
γ	- Fase gama (austenita)
α	- Fase Alfa (ferrita)
ε	- Nitreto de ferro (Fe_{2-3}N)
γ'	- Nitreto de ferro (Fe_4N)
#	- Granulometria mesh
~	- Aproximadamente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1.1	Motores Ciclo Otto	26
2.1.2	Válvulas	28
2.1.2.1	<i>Tratamentos para válvulas.....</i>	<i>30</i>
2.1.2.2	<i>Processo de fabricação de válvulas.....</i>	<i>32</i>
2.2	DESGASTE	33
2.3	AÇOS PARA VÁLVULAS	35
2.4	AÇOS PARA NITRETAÇÃO.....	38
2.4.1	Influência dos elementos de Liga na Nitretação	39
2.5	FUNDAMENTOS DO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO	41
2.5.1	Aspectos Gerais do Processamento por Nitretação	44
2.5.2	Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma.....	45
2.5.2.1	<i>Princípio.....</i>	<i>46</i>
2.5.2.2	<i>Equipamentos, processamento e variáveis importantes.....</i>	<i>47</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	53
3.1.1	Material de Estudo	53
3.1.2	Condições de Tratamento.....	54
3.1.3	Preparação das Amostras.....	55
3.1.4	Tratamento Nitretação a Plasma	56
3.2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	62
3.2.1	Microdureza Vickers.....	62
3.2.2	Análise da Microestrutura	63
3.2.3	Difração de Raios X (DRX)	64
3.2.4	Espectrômetro de emissão óptica por descarga luminescente (GDOS – <i>Glow Discharge Optical Spectrometry</i>)	64
3.2.5	Ensaio em Tribômetro	65
4	REGIÕES ESTUDADAS E ENSAIOS REALIZADOS.....	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO EN 10090 X50 (ESTADO DE FORNECIMENTO)	70
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO NITRETADO EM BANHOS DE SAIS	72
4.2.1	Dureza Superficial.....	73
4.2.2	Microestrutura e Fases formadas	73

4.3	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO NITRETADO A PLASMA - REATOR DE LABORATÓRIO.	75
4.3.1	Dureza Superficial.....	75
4.3.2	Microestrutura e Fases formadas	76
4.4	COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS	86
4.4.1	Comparações de camadas superficiais formadas	86
4.4.2	Avaliação comparativa em desgaste e rugosidade na região de assentamento da válvula.....	95
4.5	TRATAMENTO EM REATOR INDUSTRIAL A PLASMA.....	105
4.5.1	Dureza Superficial.....	105
4.5.2	Microestrutura e Fases formadas	107
5	CONCLUSÃO	109
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E CONTEXTO

O desenvolvimento da engenharia de superfícies é requerido em diversos segmentos industriais, como o automotivo, de siderurgia, celulose e papel, indústria de alimentos, dentre inúmeros outros. Componentes frequentemente estão sujeitos a ambientes extremamente complexos de operação, expostos a processos que levam à falha ou degradação devido ao desgaste, corrosão, corrosão-desgaste, corrosão-fadiga, corrosão sob-tensão ou pela combinação destes.

A indústria automotiva busca soluções de engenharia em diversas áreas, como: carroceria, suspensão, motores, entre outros. A área de motores automotivos demanda especial atenção para desenvolvimento de materiais já que, a cada dia, busca-se maior eficiência energética, menor peso e uso de combustíveis alternativos, oriundos de fontes renováveis. Neste sentido, motores multicomcombustível (*flexfuel*) são atualmente adotados, especialmente no mercado brasileiro. Assim, juntamente com a gasolina, o álcool pode ser utilizado como combustível, criando condições especiais e severas de uso para os componentes envolvidos.

O bom desempenho de válvulas de motor está ligado ao uso de aços especiais, à aplicação de revestimentos com excelente desempenho e/ou adoção de tratamentos termoquímicos superficiais como a nitretação, especialmente quando encontram condições de baixa lubrificação, elevada temperatura e corrosão.

O processo de nitretação por banho de sais tem sido o principal processo de nitretação utilizado pela indústria devido à boa relação custo-benefício. Entretanto, alguns problemas podem ser destacados como, por exemplo, o ineficiente controle da espessura da camada de compostos, possibilidade de porosidades superficiais, alterações geométricas no componente tratado (distorções de resfriamento) e instabilidade química do banho de sal durante o processo. Outro fator importante é a questão ambiental, pois os banhos de sais são insalubres e geram resíduos que devem ter destinação controlada.

O tratamento termoquímico de nitretação a plasma aparece como uma alternativa ao banho de sais. Através do melhor controle do processo de nitretação, com este tratamento é possível obter camadas com maior uniformidade, seleção do tipo de camada formada (camada de compostos e / ou difusão), melhoria das propriedades superficiais, eliminação de distorções geométricas, etc. Além disso, o processo de nitretação a plasma não é insalubre e não gera resíduos.

Existem poucos estudos sobre o tratamento termoquímico de nitretação voltada aos aços austeníticos especiais ligados e com médio teor de carbono, conforme especificação EN 10090 X50.

O objetivo deste trabalho é estudar o tratamento termoquímico de nitretação em válvulas do aço EN 10090 X50, buscando correlacionar as características das camadas formadas superficialmente pelo processo a banhos de sais e pelo processo a plasma, de forma a propor ciclos industriais por plasma alternativos ao processo convencional.

Para atender a este propósito, os objetivos específicos deste trabalho, são:

- Caracterizar as válvulas nitretadas em banhos de sais.
- Aplicar tratamentos a plasma, variando-se a composição da atmosfera e o tempo de tratamento.
- Caracterizar as amostras tratadas quanto à microestrutura, dureza Vickers e difração de raios X.
- Avaliar as características superficiais, como o coeficiente de atrito e taxa de desgaste (largura da trilha de desgaste), além de avaliar a rugosidade superficial das válvulas tratadas pelos diferentes processos e condições.
- Caracterizar de forma complementar as camadas quanto à distribuição dos elementos químicos Carbono e Nitrogênio por espectrometria de descarga luminescente (GDOS) e EDS.
- Propor ciclos industriais de tratamento por plasma a partir dos resultados obtidos.

- Caracterizar as amostras tratadas industrialmente quanto à microestrutura, dureza e difração de raios X.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada a revisão de literatura contendo os aspectos fundamentais para a compreensão deste trabalho. Para tal, os assuntos são apresentados na seguinte ordem de abordagem:

- Motores a combustão interna e válvulas – A aplicação
- Desgaste,
- Aços para válvulas – Segundo norma EN 10090 (1998),
- Aços para nitretação,
- Aspectos Gerais do Tratamento Termoquímico de Nitretação,

2.1 MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA: CICLO OTTO E VÁLVULAS

Neste item será descrito o princípio de funcionamento de um motor de combustão interna destacando-se a função das válvulas segundo STANDARDS RENAULT, 2004.

2.1.1 Motores Ciclo Otto

Os dois principais tipos de motores alternativos de combustão interna são os motores de ignição à centelha, ciclo Otto e motores de ignição à compressão, ciclo Diesel. Neste item será ilustrado o motor de combustão interna ciclo Otto comumente utilizado em veículos de passeio comercializados no Brasil.

O motor ciclo Otto opera de maneira conhecida como quatro-tempos. Cada cilindro necessita de quatro estágios de pistão (duas revoluções do virabrequim) para completar a sequência de eventos que produz um ciclo de potência. Cada estágio do ciclo de quatro-tempos será descrito a seguir:

Estágio de Admissão: Estágio iniciado quando o pistão está no ponto morto superior e encerrado quando o curso do pistão está no ponto morto inferior. Neste estágio, a depressão (“vácuo”) criada pelo pistão (ao descer até o ponto morto

inferior) dentro do cilindro é responsável pela admissão da mistura ar-combustível. A válvula de admissão se abre imediatamente antes deste estágio começar, e se fecha logo após o fim deste estágio.

Estágio de Compressão: Estágio na qual as válvulas (ambas) estão fechadas e a mistura dentro do cilindro é comprimida a uma pequena fração de seu volume inicial. Ocorre uma compressão isoentrópica e, próximo ao fim deste estágio (avanço de ignição), a combustão é iniciada e a pressão no cilindro aumenta substancial e rapidamente.

Estágio de Expansão: Estágio que se inicia com o pistão no ponto morto superior e termina no ponto morto inferior. No início deste estágio, os gases da combustão a alta temperatura e pressão empurram o pistão para baixo e forçam a rotação do virabrequim. Neste estágio, o trabalho realizado pelos gases de combustão sobre o pistão é, aproximadamente, cinco vezes maior do que o trabalho realizado pelo pistão sobre a mistura ar-combustível no estágio anterior. Conforme pistão se aproxima do ponto morto inferior, a válvula de escape se abre para iniciar o processo de exaustão dos gases. Há uma queda de pressão no interior do cilindro, atingindo valores próximos à pressão de exaustão.

Estágio de Exaustão: é o estágio no qual a parte que resta dos gases queimados deixa o cilindro. Isto ocorre uma vez que a pressão no interior do cilindro é substancialmente maior do que a pressão de exaustão, e também porque os gases são expulsos pelo pistão quando este sobe dentro do cilindro até o ponto morto superior. À medida que o pistão se aproxima do ponto morto superior, a válvula de admissão se abre, e, imediatamente após este ponto a válvula de exaustão se fecha e o ciclo se reinicia. A Figura 1 representa cada estágio do ciclo.

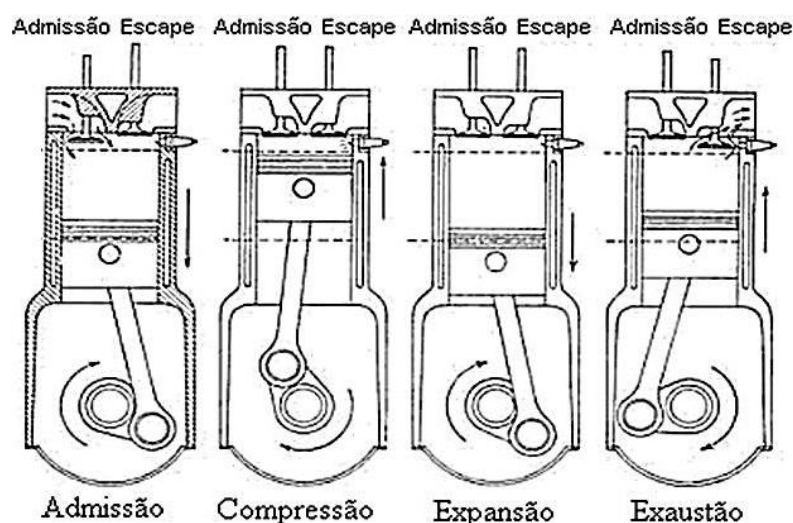


Figura 1- Estágios de um motor a combustão interna quatro- tempos, ciclo Otto (STANDARD RENAULT, 2004).

A combustão é o fenômeno químico responsável pela operação dos motores de combustão interna. A combustão é o processo de reações químicas produzidas durante a oxidação completa ou parcial do carbono, do hidrogênio e do enxofre contidos em um combustível. Esta reação química do oxigênio com materiais combustíveis é um processo que apresenta luz e rápida produção de calor. A diferença entre a reação química de oxidação clássica (ferrugem, zinabre, alumina, etc.) e a de combustão é a velocidade com que esta última ocorre, independente da quantidade de calor liberado.

2.1.2 Válvulas

As válvulas são denominadas de admissão e escapamento, e permitem a abertura e fechamento das passagens de trocas gasosas em cada ciclo do funcionamento do motor. A válvula de admissão é responsável pela entrada de combustível e a de escape pela saída dos gases, após a combustão. Elas asseguram uma função de estanqueidade sendo submetidas em cada ciclo a importantes tensões mecânicas (devido a pressão de combustão), e também a tensões térmicas elevadas, além de estarem expostas a ação corrosiva dos combustíveis.

A válvula é constituída por uma cabeça (ou tulipa) em forma de disco fixa a uma haste cilíndrica. Geralmente a região mais crítica em uma válvula é a cabeça. Nesta região existem as maiores tensões mecânicas (devido à pressão de combustão), reduzida lubrificação, ambiente corrosivo e também tensões térmicas elevadas, ocasionando *desgaste* mais acentuado, principalmente na área de contato entre a válvula e a sede de válvula (região de assentamento). A FIGURA 2 mostra as principais regiões de uma válvula.

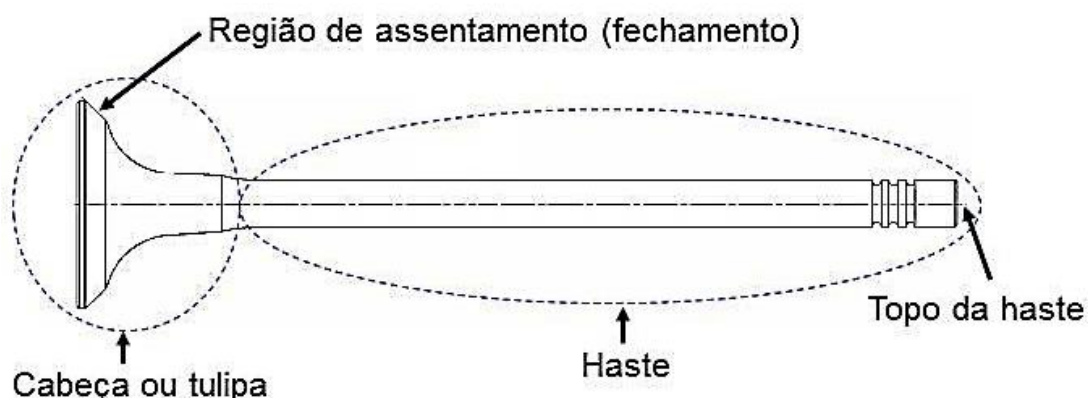


FIGURA 2- Esquema das principais regiões de uma válvula (STANDARD RENAULT, 2004).

No funcionamento do motor, a haste da válvula desliza dentro de uma guia normalmente feita com material latão. O topo da haste está em contato mecânico com o balancim que, acionado pelo comando de válvulas promove a sua abertura, possibilitando o fluxo (entrada ou saída) de gases do motor. Uma mola assegura que a válvula feche sobre a sede de válvula e assim que cesse a pressão mecânica do comando de válvulas. Em alguns motores, esse regresso da válvula à sua posição de repouso sobre o assento é feito por comandos pneumáticos, e não mecânicos. A Figura 3 apresenta um esquema contendo a montagem de válvulas no cabeçote e as principais partes envolvidas no acionamento das mesmas.

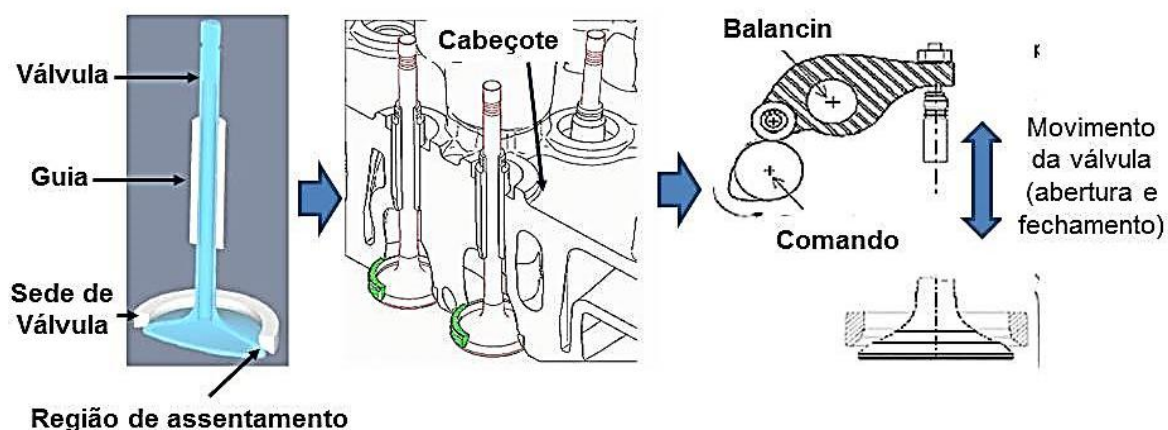


Figura 3- Desenhos esquemáticos de válvulas e a montagem no motor (STANDARD RENAULT, 2004).

Em motores convencionas (utilizados em veículos comerciais), as válvulas funcionam normalmente em temperaturas na faixa de 700 a 800 °C. Em um motor quatro tempos, cada válvula abre e fecha a cada duas voltas do virabrequim do motor. Em um motor a 6.000 rotações por minuto, portanto, as válvulas são atuadas 3.000 vezes por minuto, ou 50 vezes por segundo, portanto este componente também possui grande solicitação em fadiga.

2.1.2.1 *Tratamentos para válvulas*

Considerando as solicitações complexas a que estão sujeitas as válvulas, muitas vezes é necessário realizar um tratamento superficial ou mesmo aplicar um revestimento a fim de melhorar as características / propriedades nas regiões mais críticas, principalmente devido a desgaste e fadiga. Estas regiões são: haste, topo da haste e região de assentamento (fechamento). Em seguida será apresentado um descritivo dos tratamentos mais usuais para cada região da válvula:

Haste: Pode ser utilizada sem tratamento, com têmpera, cromação (cromo duro) ou nitretação.

Topo da haste: Usualmente é utilizada a têmpera localizada ou têmpera localizada com nitretação posterior.

Região de Assentamento (fechamento): É a região mais crítica devido ao desgaste, pois altas temperaturas da câmara de combustão e baixa lubrificação notadamente em veículos bicomcombustível, “*flexfuel*” ou GNV estão envolvidas. Em muitos casos, são necessárias soluções técnicas mais avançadas. As mais comuns para esta região são:

- Têmpera localizada: Consiste em realizar um tratamento térmico de têmpera localmente na região de fechamento, aumentando a dureza. Este tratamento é aplicável somente para ligas martensíticas.

- Aplicação de superliga ou blindagem: Consiste em depositar localmente um material (ex. liga Stellite) na região de assentamento obtendo elevada resistência ao desgaste e corrosão. Existem dois tipos principais de liga usadas: Superligas de Ferro e de Cobalto. A Figura 4 mostra um exemplo da região de deposição de superliga (Stellite).

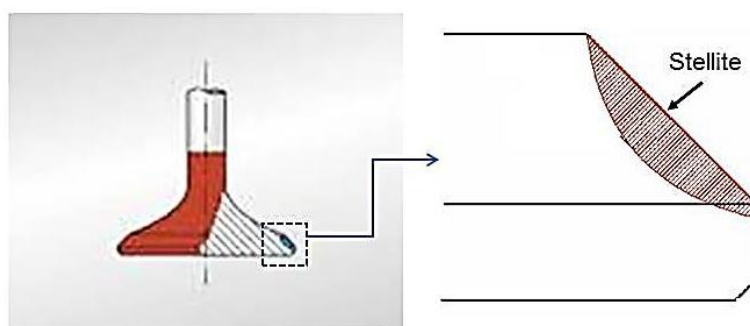


Figura 4- Deposição de Stellite na região de assentamento

- Nitretação: Consiste em realizar um tratamento termoquímico de nitretação para aumento da dureza superficial. A nitretação comumente aplicada é realizada em processo de banhos de sais. Por sua relação custo-benefício, este processo de nitretação é utilizado na indústria automotiva no Brasil, porém, é extremamente tóxico e poluente.

2.1.2.2 *Processo de fabricação de válvulas*

As válvulas seguem um complexo fluxo para o seu processamento. A Tabela 1 mostra a sequência com as principais etapas do processo de fabricação de uma válvula bimetálica sem tratamento de nitretação, comparando-se com o processo com nitretação por banhos de sais (veículo flexfuel).

O processo de fabricação das válvulas nitretadas por banhos de sais apresenta cinco operações a mais (9, 10, 18, 19 e 20) se comparadas com o processo de válvulas não nitretadas. Além da etapa de nitretação propriamente dita (banhos de sais), são realizadas outras quatro etapas adicionais por questões geométricas (alívio de tensões e desempenho) e limpeza da válvula. Estas operações são necessárias devido ao processo de nitretação por banhos de sais gerarem empenamentos devido a aquecimentos e resfriamentos bruscos (choque térmico) e carepas superficiais devido a composição do banho.

Pode-se destacar, que o processo de nitretação por plasma devido ao aquecimento e resfriamentos lentos, além de utilização de atmosfera inerte, possivelmente poderiam ser eliminados as etapas adicionais de alívio de tensões (9), desempenos da haste manualmente (10 e 20) e limpeza (19), acarretando em redução de custos de processo. Como o objetivo deste estudo não é avaliar o processo e custos, não foi considerado questões geométricas (empenamento) neste trabalho, no entanto possivelmente pode ser uma vantagem adicional.

Tabela 1- Comparativo entre o processo de fabricação de uma válvula bimetalica com e sem tratamento termoquímico de nitretação (STANDARD RENAULT, 2004).

Operação	Fluxo do processo de válvula sem nitretação	Fluxo do processo de válvula com nitretação (banhos de sais)
1	Cortar Tarugo	Cortar Tarugo
2	Forjamento da cabeça	Forjamento da cabeça
3	Tratamento térmico de normalização	Tratamento térmico de normalização
4	Cortar haste	Cortar haste
5	Soldagem por fricção	Soldagem por fricção
6	Usinagem da solda	Usinagem da solda
7	Endireitar e inspecionar Cabeça e Haste	Endireitar e inspecionar Cabeça e Haste
8	Usinar topo da válvula	Usinar topo da válvula
9		Tratamento térmico de alívio de tensões
10		Inspecionar e endireitar haste a manualmente
11	Temperar e revenir topo da haste por indução	Temperar e revenir topo da haste por indução
12	Retificar topo e assentamento da válvula	Retificar topo e assentamento da válvula
13	Inspecionar dureza do topo da haste	Inspecionar dureza do topo da haste
14	Retificar haste	Retificar haste
15	Retificar cabeça, diâmetro, assentamento, chanfro, canal.	Retificar cabeça, diâmetro, assentamento, chanfro, canal.
16	Retificar topo da haste	Retificar topo da haste
17	Retificar assentamento da válvula	Retificar assentamento da válvula
18		Nitretar em banhos de sais
19		Polir com chip cerâmico
20		Inspecionar e endireitar haste a manualmente
21	Lavar	Lavar
22	Inspecionar vedação do assentamento	Inspecionar vedação do assentamento
23	Inspeção visual	Inspeção visual
24	Embalar	Cortar Tarugo

2.2 DESGASTE

Tribologia é o campo da ciência e tecnologia que trata das superfícies de contato em movimento relativo, e abrange o estudo do atrito, desgaste e lubrificação (HOLMBERG; MATTHEW, 1994). Desta forma, estuda os fenômenos relativos ao atrito e ao desgaste. A redução e o controle do atrito e do desgaste em ambientes industriais são de extrema importância por diversas razões, entre elas: o aumento da vida útil e melhoria do desempenho, a conservação de fontes de matérias-primas escassas, a economia de energia e o aumento da segurança.

Atualmente, os tratamentos de superfície e os recobrimentos têm sido largamente utilizados como meios de se controlar o atrito e o desgaste de materiais.

A tribologia estuda o desgaste e o atrito. O desgaste pode ser definido como a remoção de material de superfícies sólidas, como resultado de uma ação mecânica. O desgaste é um fenômeno decorrente do atrito entre dois ou mais corpos, em que material é retirado de uma das superfícies desses corpos. O modo e a quantidade de material retirado dependem da situação em que as superfícies estão submetidas, sendo as principais:

- Carga aplicada,
- Dureza dos materiais ou partículas,
- Velocidade relativa dos corpos,
- Distância percorrida entre outras.

A maneira como o material é removido da superfície, caracteriza os principais mecanismos de desgaste. A combinação de mecanismos de desgaste resultará em modos de desgaste.

Atrito é a resistência ao movimento que ocorre entre duas superfícies em contato. Atrito e desgaste são respostas de um tribo-sistema. Coeficientes de atrito e de desgaste são parâmetros que descrevem o estado de contato dos corpos em um tribo-sistema. Quando duas superfícies são colocadas justapostas, a área real do contato é muito menor do que a área de contato aparente, devido à micro irregularidades presentes em qualquer superfície acabada. Os contatos são estabelecidos apenas em poucos picos das irregularidades e são nestas que as forças responsáveis pelo atrito atuam. As forças tangenciais são responsáveis pela fricção (atrito), sendo duas importantes classes de movimento: deslizamento e rolamento. O coeficiente de atrito é definido na Eq. (1) como:

$$\mu = F/N \quad (1)$$

Onde F é a força tangencial (força de atrito) e N é a força normal. Para a maioria dos materiais deslizando em ambiente atmosférico, o valor de μ encontra-se entre aproximadamente 0,1 a 1 (RABINOWICZ, 1995).

Neste trabalho, ensaios em tribômetro foram realizados com finalidade comparativa, a fim de determinar o comportamento de válvulas tratadas termoquimicamente em diversas condições, sendo dois parâmetros utilizados: o coeficiente de atrito e a largura de trilhas. É importante observar que os mecanismos de desgaste não foram objeto de estudo neste trabalho.

2.3 AÇOS PARA VÁLVULAS

Considerando o aumento da severidade das solicitações a que estão sujeitas as válvulas de motor a combustão interna, surge a necessidade da utilização de aços ligados especiais com desempenho superior.

Inicialmente, aços martensíticos como o EN 10090 X45 eram utilizados para substituir ligas de Níquel, reduzindo-se em cerca de quatro vezes o custo das válvulas. A crescente demanda por melhores propriedades superficiais levaram a adoção de aços austeníticos, representando ganhos importantes, com destaque para os aços EN 10090 X33 e X50 (KURZ; ITTINGER, 1999).

Em geral, as válvulas de admissão são monometálicas (uma só liga) e as válvulas de escapamento são bimetálicas (material da haste diferente da cabeça).

Também é necessário distinguir as diferentes partes da válvula quando se aborda os aspectos de materiais (STANDARD RENAULT, 2004):

Material da cabeça: Os materiais utilizados para válvula de admissão pode-se destacar segundo norma EN 10090 os aços X45 CrSi9-3 (1.4718), X85 CrMoV18-2 (1.4748), X50 CrSi8-2 e os materiais para válvula de escapamento: X53 CrMnNi21-9 (1.4871), X50 CrMnNi Nb21-9 (1.4882), NiCr15Fe7TiAl (Inconel 751- 2.4694).

Material da haste: Geralmente é utilizado o aço X45 CrSi9-3 (1.4718) tanto para válvula de admissão como para escapamento (quando bimetálica).

O aço X50 (CrMnNiNbN21-9) têm uma grande utilização na fabricação de válvulas de escapamento para motores de veículos comerciais no Brasil. Segundo a norma (EN 10090,1998) este aço é classificado como aço especial resistente ao calor para válvulas a motores a combustão. Apresenta resistência ao calor, ciclo térmico, corrosão, oxidação, fadiga, impacto, desgaste adesivo e abrasivo.

Conforme destacado por ZABALA, (1981), os aços para válvulas devem possuir:

- Boas propriedades mecânicas em elevada temperatura (dureza, limite elástico, tensão de ruptura) para suportar os esforços elevados.
- Boa resistência à corrosão em relação aos gases de combustão, tais como: hidrocarbonetos, vapor d'água, compostos de enxofre e fósforo, ácido sulfúrico, etc.
- Boa condutividade térmica e baixo coeficiente de dilatação térmica, elevada resistência a corrosão e ao desgaste, além de bom comportamento em fadiga.
- Boa soldabilidade para as válvulas bimetálicas.

Os aços para válvulas são divididos em duas categorias, baseados na sua estrutura, determinada em geral pela composição química:

- Aços martensíticos: usualmente utilizados em válvulas de admissão e hastes de válvulas de escapamento.
- Aços austeníticos, usualmente aplicados em válvulas de escape.

A relação de aços descritos na norma EN 10090 (1998), sendo 3 martensíticos e 7 austeníticos, são mostrados na Tabela 2. De acordo com o projeto, solicitações, custos envolvidos, podem ser aplicados os aços dentro desta relação.

Tabela 2- Materiais para válvulas de motores a combustão (EN 10090,1998).

Désignation		Masse volumique à 20 °C kg/dm³	Module d'élasticité à 20 °C kN/mm ² 1)	Coefficient de dilatation thermique entre 20 °C et				Conductivité thermique à 20 °C W/(m.K)	Capacité thermique massique à 20 °C J/kg.K	Magnétisable
symbolique	numérique			100 °C	300 °C	500 °C	700 °C			
10 ⁻⁶ .K ⁻¹										
Aciers martensitiques										
X45CrSi9-3	1.4718	7,7	210	10,9	11,2	11,5	11,8	21	500	oui
X40CrSiMo10-2	1.4731	7,7	210	10,9	11,2	11,5	11,8	21	500	oui
X85CrMoV18-2	1.4748	7,7	210	10,9	11,2	11,5	11,8	21	500	oui
Aciers et alliages austénitiques										
X55CrMnNiN20-8	1.4875	7,8	205	15,5	17,5	18,5	18,8	14,5	500	non 2)
X53CrMnNiN21-9	1.4871	7,8	205	15,5	17,5	18,5	18,8	14,5	500	non 2)
X50CrMnNiNbN21-9	1.4882	7,8	205	15,5	17,5	18,5	18,8	14,5	500	non 2)
X53CrMnNiNbN21-9	1.4870	7,8	205	15,5	17,5	18,5	18,8	14,5	500	non 2)
X33CrNiMnN23-8	1.4866	7,8	205	16,5	17,1	17,3	17,4	14,5	500	non 2)
NiFe25Cr20NbTi	2.4955	8,1	215	14,1	15,5	15,9	16,8	13	460	non
NiCr20TiAl	2.4952	8,3	215	11,9	13,1	13,7	14,5	13	460	non

1) 1 N/mm² = 1 MPa.

2) Les aciers austénitiques peuvent être légèrement magnétiques à l'état vieilli. Cette caractéristique peut augmenter avec un formage à froid poussé.

Deve ser destacado que o aço X50 (ou X50CrMnNiNbN21-9) está em posição de destaque na utilização para fabricação de válvulas para motores de veículos comerciais devido a disponibilidade de fabricação local e bom desempenho. Por este motivo, este aço foi adotado neste projeto. O aço X50 (CrMnNiNbN21-9) apresenta equivalência de engenharia com o aço 1.4882- AISI XEV F (J775).

O aço EN 10090 X50 é um aço com médio teor de carbono, nitrogenado, com estrutura austenítica (CFC), e cujos principais elementos de liga são: Manganês, Cromo, Níquel, Tungstênio e Nióbio (ou Tântalo), contendo ainda teores menores de Si. A composição química e as propriedades mecânicas especificadas (limites) para este aço conforme EN 10090 (1998) são apresentados nas Tabela 3 à Tabela 6.

Tabela 3- Especificação da composição química (EN 10090, 1998).

Especificação de Composição Química (%): EN 10090 X50									
%C	%Si	%Mn	%P	S	Cr	Ni	W	Nb+Ta	N
0,45-0,55	<0,45	8,0-10,0	<0,045	<0,03	20 - 22	3,5-5,5	0,8-1,5	1,8-2,5	0,4-0,6

Tabela 4- valores de referência de propriedades mecânicas a temperatura ambiente (EN 10090, 1998).

Propriedades Mecânicas: EN 10090 X50				
Dureza (HRC)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)
> 30	> 580	950 - 1150	12	15

Tabela 5- Valores de referência das propriedades mecânicas em função da temperatura.

Aço	Propriedade	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
X50	Rm (MPa)	680	650	610	550	480	410	340
	Re (MPa)	350	330	310	285	260	240	220

Tabela 6- Valores de referência, propriedades de resistência à fluência após 1000 h a várias temperaturas (EN 10090, 1998).

Aço	500 °C	650 °C	725 °C	800 °C
X50	-	220 MPa	120 MPa	55 MPa

2.4 AÇOS PARA NITRETAÇÃO

Existem vários tipos de aços que podem ser nitretados, estes podem ser divididos segundo sua interação com o nitrogênio em três classes:

- Baixa interação com nitrogênio: Aços não ligados ao carbono.
- Média interação com nitrogênio: Aços média liga, aços ao manganês, aços cromo manganês, aços ao cromo, aços ao cromo molibdênio e microligados.
- Alta interação com nitrogênio: Aços com alto cromo e molibdênio, aços cromo-molibidênio-vanádio, aços cromo-alumínio-vanádio, aços alto cromo, aços ferramenta, aços inoxidáveis (ferríticos, austeníticos e martensíticos).

A Tabela 7 mostra valores típicos de dureza e profundidade de difusão e de compostos para alguns aços (ALVES JR., 2001).

Tabela 7- Materiais e propriedades de vários materiais (ALVES JR, 2001).

MATERIAL	DUREZA DO NÚCLEO (Vickers)	DUREZA DA SUPERFÍCIE (Vickers)	ESPESSURA (µm)	
			camada de compostos	camada total
aço carbono				
1010	180	250-400	10 -15	375 - 750
1038	190	250-400	10 -15	375 - 750
1060	200	250-400	10 -15	375 - 750
aços baixa liga				
3310	210	500-700	7,5 - 10	300 - 375
4140	300	550-650	5 - 7,5	375 - 625
5132	300	500-600	5 - 7,5	375 - 625
aço p/ trab.quente				
H13	407	900-1150	2,5 - 5	250 - 375
H21	450	900-1150	5 - 7,5	250 - 500
aço p/ trab. a frio				
D2	646	950-1200		125 - 250
D3	513	850-1100		75 - 175
aço rápido				
M2	820	900-1200		25 - 100
aço inoxidável				
304	180	950-1200		75 - 125
420	290	900-1100		125 - 250
ferro fundido				
cinzento	260	350-400	10 - 15	125
nodular	260	400-600	10 - 15	125 - 250

2.4.1 Influência dos elementos de Liga na Nitretação

A presença de elementos de liga nos aços também afeta as características de formação das camadas nitretadas, tanto da camada de compostos quanto da zona de difusão. Este efeito deve-se à interação entre o elemento substitucional e o nitrogênio para a formação de nitretos. Os elementos de liga que influenciam na nitretação são basicamente aqueles que formam nitretos como: Ti, Al, Cr, Mo e V.

Na Figura 5 estão destacados alguns dos principais elementos de liga e suas influências de acordo com os percentuais na composição da liga, na dureza e profundidade de nitretação (PYE, 2003). Verifica-se que apenas o teor de Níquel não influencia. Os outros elementos, todos formadores de nitretos, promovem um

aumento de dureza, sendo que o maior incremento de dureza se dá com os elementos Al e Ti. A profundidade da camada nitretada depende (para o mesmo aço) do teor de elementos formadores de nitretos, já que estes fixam o nitrogênio formando nitretos complexos, reduzindo a espessura de camada formada.

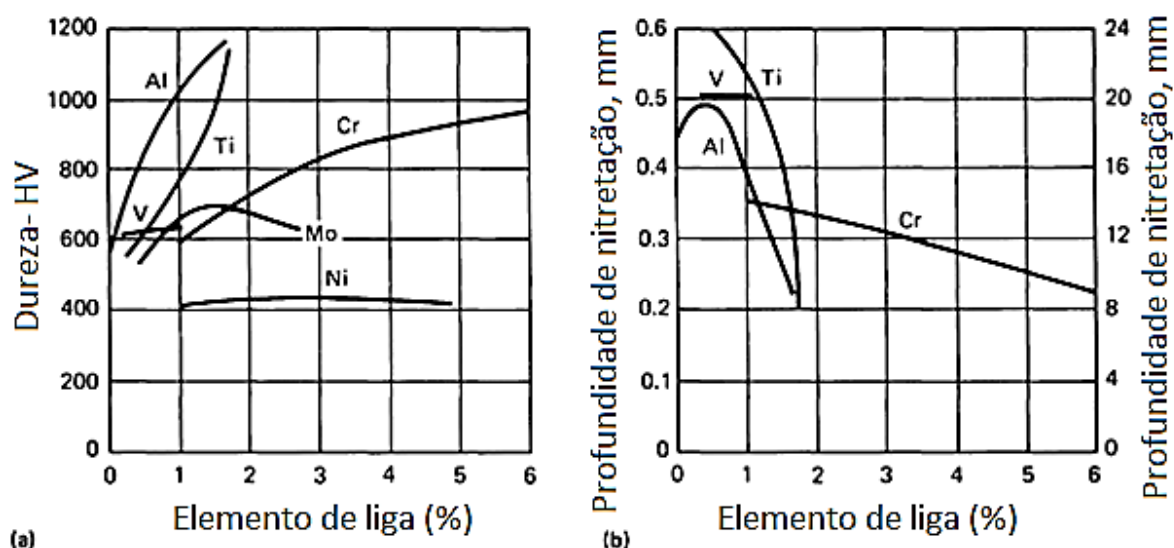


Figura 5- Efeito dos elementos de liga após 8h de nitretação gasosa a 520°C. Aço com 0,35%C-0,30%Si-0,70%Mn (PYE, 2003).

Em ligas Fe-C-X onde X é um elemento de liga substitucional que interage com o nitrogênio, a cinética de nitretação da liga depende da força de interação entre o elemento X e o Nitrogênio, ou seja: (i) da facilidade de nucleação e crescimento do precipitado (nitreto), (ii) da concentração do elemento de liga (X), (iii) do potencial de nitretação da mistura gasosa e (iv) da temperatura de nitretação.

A adição de elementos de liga, tais como o alumínio, cromo, molibdênio e vanádio (elementos formadores de nitretos), influencia o endurecimento da zona de difusão. O endurecimento depende da afinidade entre o elemento de liga e o nitrogênio, para a formação de nitretos complexos. Esta diferença de afinidade leva a interações do tipo: forte (Al, Ti), intermediária (Cr) e fraca (Mo). A intensidade de interação é também determinada pela concentração do elemento de liga no aço.

Segundo PYE, (2003), em aços de alta liga (dentre inoxidáveis e aços ferramenta) o nitrogênio difunde mais lentamente em razão da composição química

com teor elevado de elementos de liga, o que normalmente leva à possível formação de camada superficial de compostos.

A modificação superficial em aços inoxidáveis austeníticos geralmente pode apresentar dois problemas principais:

1) Formação de óxido (Cr_2O_3) sobre a superfície do aço devido a forte afinidade do Cr, que é o principal elemento de liga em aços inoxidáveis austeníticos, com o oxigênio do ar. Por esta razão, torna-se necessário a presença de hidrogênio na composição do plasma a fim de reduzir os óxidos superficiais e permitir a difusão do nitrogênio. Estudos mostram ainda que a nitretação a plasma de aços inoxidáveis com nitrogênio puro resulta em endurecimento superficial nulo (SHARMA *et al.*, 2006).

2) Em muitas situações, o aumento da dureza da superfície e logo, na resistência ao desgaste, é acompanhado pela redução na resistência à corrosão. Por exemplo, a nitretação a plasma é um dos métodos mais utilizados para tratamento de superfície em aços inoxidáveis, resultando em uma camada de difusão do Nitrogênio, com alta dureza e excelente resistência ao desgaste. No entanto, o endurecimento pela nitretação muitas vezes ocorre em função da precipitação de nitretos de Cromo na camada nitretada, especialmente em temperaturas acima de 500°C . Isto leva a depleção de Cr na matriz austenítica e então a uma significativa redução na resistência à corrosão (PYE, 2003; LI *et al.*, 2008; BORGIOLI *et al.*, 2004; GAJENDRA *et al.*, 2006).

2.5 FUNDAMENTOS DO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO

Nitretação é um tratamento termoquímico que visa a difusão de nitrogênio na superfície de substratos metálicos, visando a formação de camadas superficiais com maior dureza. O nitrogênio é fornecido por um ambiente nitrogenoso que envolve as peças, as quais são mantidas em temperaturas entre 300 e 600°C , dependendo do tipo de aço e do processo utilizado (PYE, 2003).

Este tratamento é realizado para aumentar a resistência de peças à corrosão, ao desgaste por abrasão e adesão, fadiga superficial (rolamento) sob cargas moderadas, fadiga por flexão e torção (PYE, 2003; LI e BELL 2004; KLUEH *et al.*, 2005; ASGARI *et al.*, 2013).

O uso do diagrama de fases Ferro-Nitrogênio, apresentado na Figura 6 é indispensável para o entendimento das transformações de fase que ocorrem na superfície das peças durante a nitretação, à medida que a concentração de nitrogênio do meio for alterada.

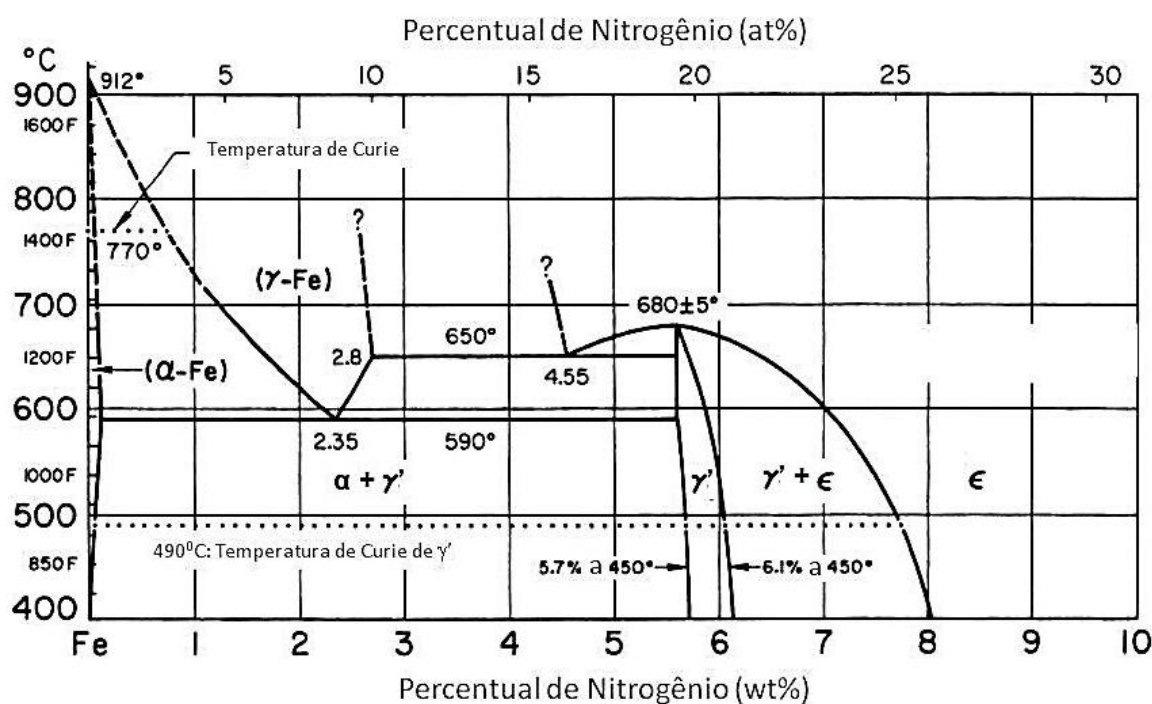


Figura 6- Diagrama de fases binário Fe-N (adaptado de PYE, 2003).

Nas temperaturas usuais de nitretação, a solubilidade máxima de nitrogênio na ferrita, é da ordem de 0,1 % em peso. Quando o teor de nitrogênio ultrapassa o limite de solubilidade ocorre a precipitação de compostos cerâmicos denominados nitretos. Conforme mostrado no diagrama de fases Fe-N, o primeiro nitreto a se formar é denominado de γ', de estequiometria Fe₄N, com reticulado cristalino Cúbico

de Face Centrada (CFC) e com uma composição de nitrogênio próxima de 5,9% em peso, estável até a temperatura de 680 °C.

Quando o teor de nitrogênio excede o valor de 6,1% em peso, ocorre uma precipitação conjunta do nitreto ϵ , de estequiometria Fe_{2-3}N , com estrutura cristalina Hexagonal Compacta (HC). Para teores de nitrogênio acima de 8% em peso, o único nitreto presente será o tipo ϵ .

Quando um aço é submetido a tratamento termoquímico de nitretação, podem ser formadas camadas compostas por:

- 1- Camada de Compostos: corresponde a uma camada mais externa, e consiste de nitretos, especialmente nitretos ϵ (Fe_{2-3}N) e γ' (Fe_4N) em fases separadas ou combinadas. Esta é uma camada de baixa espessura (geralmente menor que 30 μm) e também conhecida como camada branca ou de compostos, devido a sua aparência quando observada em microscópio óptico, já que não é atacada quimicamente por soluções como Nital, e permanece branca. Em alguns casos busca-se evitar a formação desta camada devido à sua natureza frágil. Para aços que contêm elementos de liga formadores de carbonetos, poderão ser formados nitretos destes elementos de liga.

- 2- Camada de Difusão: formada por uma região mais interna do componente tratado em relação à anterior. Nesta, houve difusão do nitrogênio, que permanece em solução sólida, podendo haver formação precipitados de nitretos aciculares dispersos, caso a solubilidade seja ultrapassada. Nos casos em que a camada externa de compostos não se formar, esta aparece junto à superfície externa da peça. Em aços inoxidáveis tratados em baixa temperatura, pode aparecer a fase S-phase (austenita expandida), enquanto em temperaturas acima de 500°C, formam-se nitretos precipitados a partir do nitrogênio difundido (GAJENDRA *et al.*, 2006).

A espessura da camada nitretada é definida como a distância entre a superfície e o ponto onde existe um valor de nitrogênio que promova endurecimento 50 pontos HV, acima da referência do núcleo original. Esta camada deve ser avaliada por meio de ensaio de dureza em cargas baixas e, usualmente, segue norma EN 50190.

Usualmente são obtidas camadas de difusão entre 10 e 500 μm , porém, a camada depende dos requisitos do produto, do processo de tratamento termoquímico adotado e do aço utilizado.

2.5.1 Aspectos Gerais do Processamento por Nitretação

Existem diversas formas de realizar um tratamento termoquímico de nitretação. Dentre os mais conhecidos estão: a nitretação em meio líquido (banho de sais), em meio gasoso e a plasma.

Processo desenvolvido na metade da década de 30, a nitretação em banho de sais é ainda uma das mais utilizadas, por ser um processo com princípio simples e que pode obter camadas mais espessas e uniformes, (PYE, 2003). A peça é imersa em um banho de sais fundidos com temperatura na faixa de 530 a 650°C, constituído principalmente de cianetos e cianatos (NaCN , KCN , NaCNO , KCNO , KCl , Na_2CO_3 / K_2CO_3) (PYE, 2003).

Devido ao risco de se trabalhar com esses compostos, foram desenvolvidos banhos de sais fundidos sem cianetos ou cianatos em sua composição. No entanto, estes se formam naturalmente durante o processo (PYE, 2003), portanto vale destacar que este é um processo agressivo ao meio ambiente devido aos resíduos provenientes do processo, além da operação insalubre.

Após a permanência entre 0,5 e 20 h, o material é retirado e resfriado com um jato de água, para auxiliar na remoção dos sais da superfície, já que este se adere principalmente a cantos, quinas e furos (PYE, 2003). Atualmente este é o método de nitretação utilizado industrialmente para válvulas de motores a combustão interna, sendo mais utilizado devido à boa relação custo-benefício.

A nitretação em meio gasoso foi desenvolvido como uma alternativa à nitretação por banho de sais, que devido à composição do banho de sal é muito prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Na nitretação a gás as peças são colocadas em uma grande câmara a pressão atmosférica, onde é adicionado gás amônia (NH_3) que é mantido a temperaturas na faixa de 500 e 570 °C por tempos prolongados entre 7 e 80 h.

Como a dissociação da amônia é baixa (15% a 30% se converte em nitrogênio disponível para reagir com a superfície), em alguns casos é utilizado um dissociador externo, por onde o gás passa antes de entrar na câmara. Dessa forma, é possível aumentar o grau de dissociação para 65% a 85%, em geral alternando entre esse valor e a dissociação comum para um melhor resultado. Mesmo assim o tempo de tratamento chega a 30 h (PYE, 2003).

Finalmente, a nitretação a plasma utiliza um plasma de nitrogênio (N) e hidrogênio (H) como atmosfera nitretante, sendo um método não poluente e de maior eficiência energética quando comparado às técnicas convencionais.

2.5.2 Tratamento Termoquímico de Nitretação a Plasma

Devido sua versatilidade no controle microestrutural da superfície nitretada, baixo custo de operação e adequação a legislação ambiental, o processo de Nitretação a Plasma deve possibilitar que o tratamento termoquímico de nitretação venha a manter uma posição de destaque dentre os tratamentos superficiais modernos.

Esse processo foi desenvolvido por Berghaus no início dos anos 30. Os avanços tecnológicos, principalmente relacionados à eletrônica, automação e informatização, permitiram o pleno desenvolvimento da tecnologia de plasma a partir da década de 80.

Os processos a plasma são os mais eficientes entre os diferentes métodos de nitretação por uma série de razões (PYE, 2003):

- Tempos e temperaturas de tratamento menores,
- Utilização da energia do próprio plasma para aquecimento do material, dispensando em muitos casos aquecimento auxiliar e reduzindo o consumo energético,
- Uso de gases inertes, eliminando riscos a saúde e ao meio ambiente,
- Economia desses gases, por ser um processo de baixa pressão,

- Maior controle dos parâmetros de nitretação, como por exemplo, temperatura, atmosfera de nitretação, tempo, etc., levando à maior repetitividade dos resultados.

- Alta flexibilidade e fácil automação,
- Eliminação da presença de poros na camada de compostos.
- Possibilidade de influenciar no tipo da camada composta formada (ϵ e/ou γ'),
- Baixa variação dimensional,
- Possibilidade de nitretação localizada, entre várias outras vantagens.

2.5.2.1 *Princípio*

O plasma consiste de um gás ionizado e, em geral, é composto por elétrons, íons positivos e uma nuvem de átomos neutros. O número de elétrons e íons positivos é igual ou perto da igualdade em plasmas neutros.

O mecanismo pelo qual ocorre a ionização pode ser explicado como segue: quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos imersos em um meio gasoso a baixa pressão, os elétrons livres no meio são acelerados por um campo elétrico gerado entre os eletrodos e colidem com átomos de gás. Como resultado destas colisões, mais elétrons são produzidos e acelerados pelo campo elétrico, tornando o processo em cadeia, até atingir um equilíbrio entre colisões e ionização. As colisões mais importantes são as inelásticas, conduzindo a excitação e ionização.

Como o estado excitado é um estado instável, o átomo tende a retornar ao seu estado fundamental, o que ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores resultando na emissão de luz (fótons), processo este responsável pela luminescência no plasma.

As colisões que causam ionização criam elétrons e íons, os íons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo. Na colisão íon cátodo, elétrons são arrancados e ao colidirem com outros átomos, produzirão novos elétrons e íons. Esse mecanismo é responsável pela sustentação da descarga em

plasma, geração de colisões em cascata, criação de defeitos pontuais e aquecimento localizado.

Na Figura 7 são apresentadas as interações que podem ocorrer na superfície do material submetido ao processo de bombardeamento iônico. Quando íons atingem a superfície uma grande variedade de interações pode ocorrer, dentre as principais estão: mudanças na topografia, reações químicas, modificação das propriedades, formação de compostos, amorfização, implantação, pulverização de átomos (sputtering), geração de colisões em cascata, criação de defeitos pontuais e aquecimento localizado (PYE, 2003).

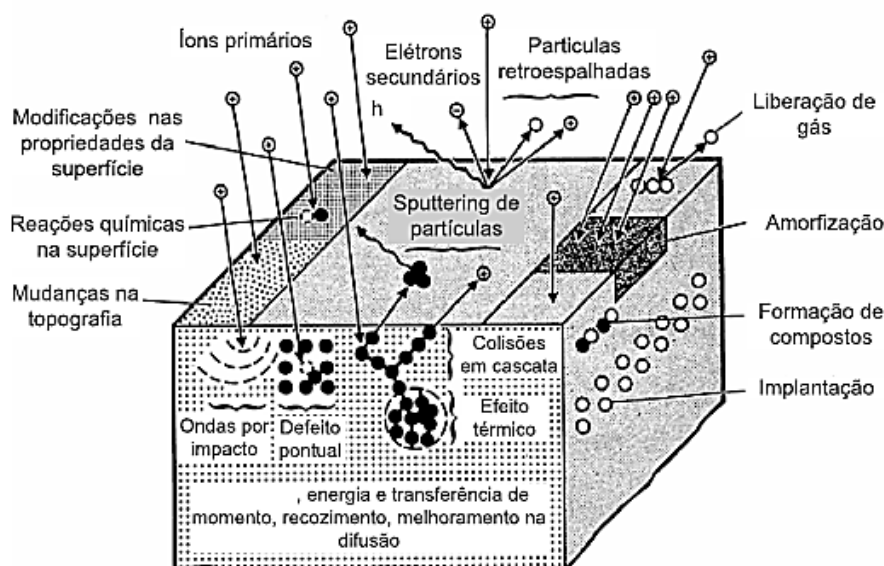


Figura 7- Interações que podem ocorrer durante o processo de nitretação a plasma (PYE, 2003).

2.5.2.2 Equipamentos, processamento e variáveis importantes

A Figura 8 mostra a configuração básica mínima de um equipamento de nitretação a plasma (JUNIOR, 2002 e PINEDO, 1995). Uma bomba de vácuo é conectada à câmara e uma válvula controla a entrada dos gases utilizados para a nitretação. As amostras são colocadas de forma a estarem em contato elétrico com o catodo e, em geral, o próprio corpo do reator funciona como anodo, estando no

potencial terra. Os instrumentos mínimos de controle de processo incluem um termopar, voltímetro, amperímetro e medidor de pressão.

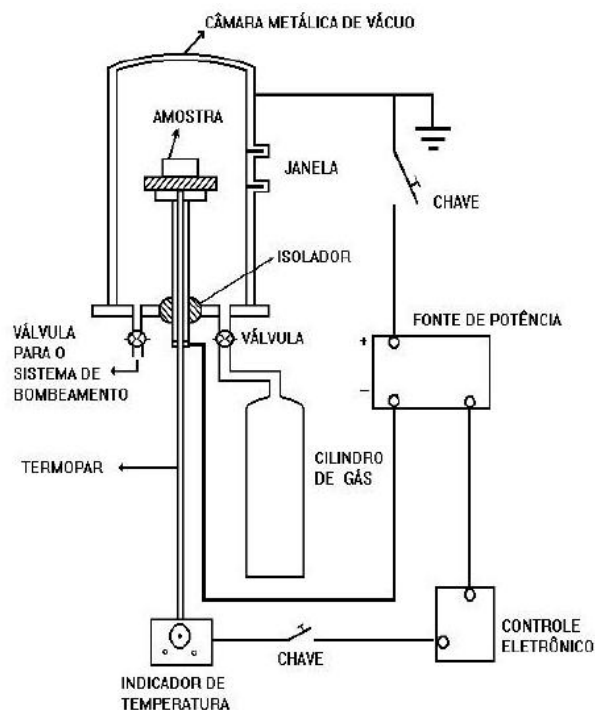


Figura 8- Esquema de um sistema simples de nitretação à plasma (adaptado de JUNIOR, 2002)

O processo de nitretação a plasma é dividido em duas etapas: “pulverização catódica” (*sputtering*) e nitretação propriamente dita. Na primeira etapa utiliza-se uma mistura gasosa contendo (principalmente) argônio e hidrogênio. Enquanto o hidrogênio tem o papel de estabilizar o plasma e contribuir com a redução dos óxidos superficiais, o argônio, que tem um núcleo pesado, é ionizado e acelerado em direção à amostra, colidindo e sendo capaz de ejetar átomos presentes na superfície, através do fenômeno da pulverização catódica (*sputtering*), (PYE, 2003).

A eficiência desse fenômeno depende da relação de peso entre o íon incidente e os átomos que compõem a superfície, da velocidade de chegada e da força de ligação entre os átomos do sólido. De um modo geral, o gás utilizado é o argônio, por ter o melhor fator incidência/emissão entre os gases nobres para a maioria dos casos, por ser inerte e por ser relativamente barato e de fácil aquisição.

Após o tempo necessário para que a camada de óxido superficial seja removida, passa-se então para a nitretação propriamente dita. Nessa etapa utiliza-se uma mistura de gases contendo basicamente nitrogênio e hidrogênio, em proporções que variam de acordo com a aplicação (podendo ir de 5% a 95%).

A pressão neste caso é mais alta, da ordem de alguns Torr, já que o objetivo é fazer com que o nitrogênio penetre na superfície e se difunda, ao invés de ser usado para ejetar átomos e removê-los do meio. Maior teor de hidrogênio na atmosfera reduz a espessura das camadas endurecidas (PYE, 2003; GAJENDRA *et al.*, 2006).

Uma vez que a atmosfera nitretante é um plasma, o processo é fortemente acelerado. A energia das colisões dos íons e átomos contra o material sendo nitretado, proveniente da aceleração no campo elétrico aplicado, gera movimentação e vibração mais intensa nos átomos superficiais (colisão de cascatas), além de defeitos cristalinos como lacunas e outros. Tudo isso faz com que a difusão do nitrogênio seja mais rápida na região próxima à superfície, aumentando a profundidade da camada quanto maior a energia do plasma.

O caráter metálico é, no caso de aços inoxidáveis, reduzido pela presença da camada natural de óxidos. Mesmo com os processos de remoção por pulverização catódica e a presença constante do hidrogênio, os óxidos nunca são 100% eliminados, e a sua presença, em maior ou menor grau, afeta o caráter metálico e, conseqüentemente, a emissão de elétrons secundários, que vem a aumentar o grau de ionização do plasma (PYE, 2003).

O uso de um plasma pulsado, tipicamente com uma onda quadrada onde o plasma fica ora ligado, ora desligado, faz com que o processo seja mais eficiente, eliminando a ocorrência de arco elétrico indesejado (ASGARI *et al.*, 2011).

A temperatura é muito importante, já que a formação de nitretos e a difusão do nitrogênio em direção ao interior da amostra são processos termo quimicamente ativados. Nesse caso, porém, devido à pressão mais elevada, é fácil atingir temperaturas mais elevadas simplesmente pelo aquecimento gerado pelo plasma, já que a maior pressão aumenta a contagem de colisões por segundo sobre a superfície, permitindo alcançar maiores correntes e temperaturas com a mesma

faixa de voltagem aplicada. No caso de peças de grande volume esse aquecimento pode ser insuficiente, sendo necessário um aquecimento auxiliar, que pode ser feito por irradiação interna no reator ou por resistências a partir da parte externa do reator (PYE, 2003).

O processamento em baixa temperatura é usualmente aquele onde a temperatura não ultrapassa 450°C , enquanto é considerado processamento em alta temperatura quando a mesma for superior a esta (ASGARI *et al.*, 2011).

A formação da camada na nitretação a plasma pulsado é controlada por diversos fatores como temperatura, frequência, pulso, pressão, fluxo, composição dos gases, condições de pulverização catódica, material a ser nitretado, entre outros. Variando corretamente esses fatores é possível formar diversos tipos de camadas (PYE, 2003).

Em baixas *temperaturas*, pode ser evitada a formação de nitretos de cromo precipitados, podendo ser obtida uma fase chamada de austenita expandida ou fase S (*S-phase*) em que o nitrogênio permanece em solução sólida na austenita. (ASGARI *et al.*, 2011). Neste trabalho, entretanto, considerando temperatura de operação das válvulas acima de 700°C na câmara de combustão, todos os ciclos de nitretação estudados serão em alta temperatura, seguindo aquela utilizada em tratamento por banhos de sais atualmente aplicados em válvulas (540°C).

A camada nitretada logo atinge a saturação da solução em estado sólido, ocorrendo então a precipitação de nitretos. Estes podem ser de diversos tipos, dependendo dos elementos de liga e da temperatura de formação desses compostos.

Uma vez formada a camada desejada, o plasma pode ser desligado e a amostra retirada. Em geral a amostra resfria em vácuo ou em atmosfera de nitrogênio antes de retirá-la do reator, para evitar a oxidação do material.

O *tempo* também exerce um papel importante, já que estes processos são controlados por difusão. A formação de nitretos precipitados muitas vezes depende de tempo para que o percentual de saturação seja atingido. Assim, a redução do

tempo pode ser importante no controle do tipo de camadas formadas (FOSSATI *et al.*, 2006).

Outro aspecto importante do processamento é a geometria do componente a ser tratado. Diversos trabalhos tem relatado a importância do *efeito de borda* que induz a um gradiente de temperatura na peça, podendo levar a diferentes resultados na nitretação a plasma, com durezas superiores em cantos e bordas (ALVES JR. *et al.*, 2006; DIONYSIO *et al.*, 2010).

O acabamento superficial do aço também influencia na profundidade endurecida e a dureza superficial desenvolvida no tratamento de nitretação a plasma. Em geral, maior rugosidade da superfície induz menor profundidade de endurecimento e menor dureza final (GAJENDRA *et al.*, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o tratamento termoquímico de nitretação em válvulas do aço EN 10090 X50, buscando correlacionar as características das camadas formadas superficialmente pelos processos de nitretação por banho de sais comparativamente ao processo de nitretação por plasma. Para isto o aço em questão foi submetido a tratamentos termoquímicos por meio dos diferentes processos. Para o tratamento a plasma, foram avaliados o efeito da temperatura, do tempo e da atmosfera.

As camadas formadas foram caracterizadas quanto a microestrutura, dureza, e fases formadas (difração de raios X). Também foram realizados, avaliações de desgaste com ensaios do tipo esfera sobre superfície “plana” (assentamento da válvula), a fim de avaliar comparativamente as diversas condições tratadas a partir da medida do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste (largura de trilha) da região de assentamento das válvulas.

Em caráter complementar, as camadas foram caracterizadas quanto à distribuição dos elementos químicos Carbono e Nitrogênio por espectrometria de descarga luminescente (GDOS). A Figura 9 mostra um fluxograma detalhando a metodologia aplicada.

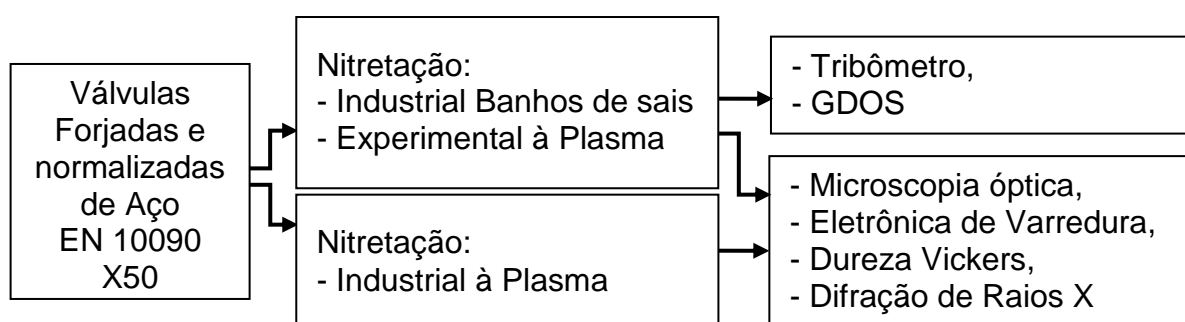


Figura 9- Fluxograma experimental adotado neste projeto.

3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Material de Estudo

Para este estudo foi utilizado o aço austenítico EN 10090 X50 (CrMnNiNbN21-9) equivalente ao AISI XEV F (J775), classificado como aço ligado especial, resistente a alta temperatura, para válvulas de motores a combustão. A composição química e demais características estão em conformidade com a norma EN 10090.

Como o objetivo também foi avaliar as condições de nitretação realizadas para a geometria e acabamento superficial usuais na região na condição industrial, foi utilizada a região da cabeça (aproximadamente 50 mm de comprimento) de válvulas de exaustão de motores a combustão na condição forjada, com tratamento térmico de normalização e usinada. A região de interesse (cabeça) apresenta superfície usinada na face e retificada na região de assentamento com rugosidade média superficial R_a de 0,34 (+/- 0,07) μm para o lote de 20 válvulas avaliadas.

Estas amostras foram chamadas neste trabalho de material no estado de fornecimento (sem tratamento superficial), condição usual de montagem para motores a gasolina sem tratamento de nitretação.

Para reduzir as variações de processo de fabricação, foram utilizadas válvulas do mesmo lote, conforme especificação apresentada na Tabela 8. A composição química verificada nas amostras é apresentada na Tabela 9.

Tabela 8- Resumo das informações do aço utilizado nos experimentos.

Aço (Norma)	Nº	Equivalente SAE/AISI	Classificação	Uso*
X50 (EN 10090)	1.4882	AISI XEV F (J775)	Aço ligado especial resistente alta temperatura para válvulas de motores a combustão: Austenítico	Válvula de Escape Motor: 1.6

*Material da cabeça.

Tabela 9- Especificação da composição química ^(e) e composição química verificada ^(v) para os aços usados no trabalho.

Composição Química (wt%)										
	%C	%Si	%Mn	%P	S	Cr	Ni	W	Nb + Ta	N
(e)	0,45-0,55	<0,45	8-10	<0,045	<0,03	20-22	3,5-5,5	0,8-1,5	1,8-2,5	0,4-0,6
(v)	0,54	0,22	8,1	0,032	<0,01	20,8	3,6	0,8	Nb=1,83	0,48

e= especificado e v= verificado

3.1.2 Condições de Tratamento

A escolha dos parâmetros de tratamento a plasma baseou-se nas seguintes condições: 1) Características funcionais da válvula, 2) A possibilidade de viabilizar a aplicação industrial e 3) Camada de difusão $\geq 15 \mu\text{m}$, dureza superficial $\geq 700 \text{ HV}_{0,1}$.

Tomando-se como referência revestimento nitretado em banho de sais utilizado atualmente para motores com maior exigência em desgaste, o objetivo foi estudar a nitretação a plasma para obter desempenho no mínimo similar, principalmente quanto à formação de fases e resistência ao desgaste na região de assentamento da válvula (região mais crítica).

Considerando as especificações para as camadas tratadas e para a dureza, foram definidos os ciclos de tratamento conforme Tabela 10. As válvulas foram nitretadas em banhos de sais (tratamento atualmente aplicado industrialmente), e também a plasma em várias condições, variando-se o tempo de tratamento e atmosfera de nitretação, totalizando nove condições de nitretações.

Atualmente, as válvulas são tratadas em banhos de sais em temperatura de 540°C e apresentam desempenho satisfatório em funcionamento (STANDARTS RENAULT, 2004), por este motivo foram selecionadas temperaturas acima de 500°C , mesmo a literatura indicando uma acentuada formação de nitretos, inclusive de Cromo, que podem comprometer a resistência a corrosão (BORGIOIOLI *et al.*, 2004; FOSSATI *et al.*, 2006; BORGES *et al.*, 2000; LI *et al.*, 2014). Adicionalmente, as temperaturas de uso de válvulas são superiores a 700°C (STANDARTS RENAULT, 2004).

Apesar da importância da resistência à corrosão para a aplicação, já que as válvulas estão expostas aos gases de escape provenientes da combustão (GRZESIK *et al.*, 2013), esta propriedade não foi estudada.

Ao final da pesquisa, duas condições de nitretações industriais de tratamento a plasma foram propostas e as suas condições (8 e 9) são também apresentadas abaixo. Estes ciclos industriais a plasma foram realizados na empresa SDS Plasma.

Tabela 10- Resumo das condições de nitretação aplicadas ao aço EN 10090 X50.

Condição		Tempo	Temperatura (°C)	Tratamento de nitretação
1*	Banho de sais	50'	540	Industrial Banho de Sais
2	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	2h	540	Experimental a Plasma
3	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	4h	540	Experimental a Plasma
4	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	8h	540	Experimental a Plasma
5	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	2h	540	Experimental a Plasma
6	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	4h	540	Experimental a Plasma
7	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	8h	540	Experimental a Plasma
8*	Etapa 1: 74%N ₂ + 23%H ₂ + 3%CH ₄ por 6h Etapa 2: 25%N ₂ + 75%H ₂ por 4 h	10h	500	Industrial a Plasma 1
9*	Etapa 1: 74%N ₂ + 23%H ₂ + 3%CH ₄ por 1 h Etapa 2: 75%N ₂ + 25%H ₂ por 1 h	2h	550	Industrial a Plasma 2

* Realizadas em um fornecedor de serviços

3.1.3 Preparação das Amostras

As válvulas foram preparadas primeiramente realizando-se o corte da cabeça (material X50). A limpeza das amostras foi realizada em um equipamento por ultrassom. Neste, as amostras foram imersas em álcool etílico 100% e limpas durante de 20 minutos.

3.1.4 Tratamento Nitretação a Plasma

O reator de plasma utilizado para os tratamentos é basicamente constituído da câmara de nitretação (onde é produzido o plasma), do sistema de vácuo (bomba mecânica) e da fonte de corrente pulsada, Figura 10.

Os gases utilizados neste reator são o nitrogênio (N_2), o hidrogênio (H_2) e o argônio (Ar) ambos com pureza 5.0 (99,999%). É requerida alta pureza destes gases, pois caso haja outros gases como, por exemplo, o oxigênio, estes participarão do processo de nitretação e, deste modo, afetarão a eficiência do tratamento a plasma.

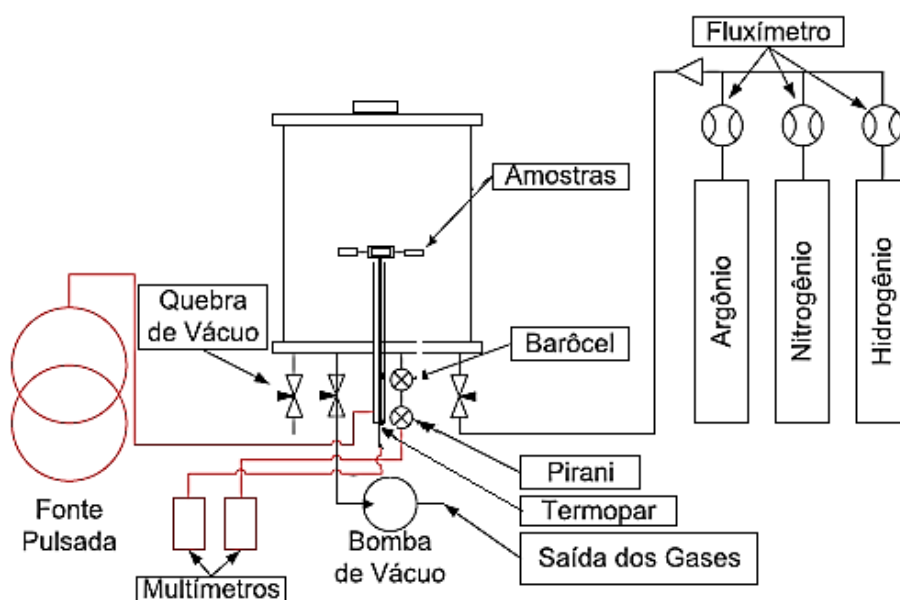


Figura 10- Esquema do reator de nitretação a plasma utilizado nos experimentos (adaptado de BERNARDELLI, 2007).

O fluxo de gases foi controlado por fluxômetros do modelo 825 series *B* da empresa Edwards. Estes fluxômetros possuem fundo de escala de 500 cm³/min (centímetros cúbicos por minuto) para os gases nitrogênio e hidrogênio e de 100 cm³/min para o gás argônio. A resolução é de 0,1% em relação ao fundo de escala.

A pressão foi monitorada por um medidor tipo Pirani modelo APGX – M – NW16/ALI Edwards com faixa de medição de 0,01 Pa a 99991 Pa e resolução de 0,0001 Pa, com faixa de linearidade de 1 Pa ao fundo de escala. A temperatura foi monitorada através de um termopar tipo *K* posicionado em furo central no suporte das amostras. Para montagem das válvulas, uma base furada, foi confeccionada para disposição de oito peças a serem tratadas ao mesmo tempo em cada condição, Figura 11.



Figura 11- Foto mostrando suporte com termopar e o posicionamento das 8 amostras.

O reator possui também uma fonte de corrente pulsada capaz de fornecer tensão de 300 a 700 V com incremento de 100 V. Por ser uma fonte pulsada de onda quadrada com controle PWM (*Pulse Width Modulation*), esta possui ainda controle do tempo ligado (ton) e do tempo desligado (toff) capaz de obter intervalos entre pulsos de 25 a 1000 μ s.

O equipamento utilizado para a realização dos tratamentos experimentais é mostrado na Figura 12. A Figura 13 mostra as válvulas durante tratamento experimental com plasma de $N_2 + H_2$.

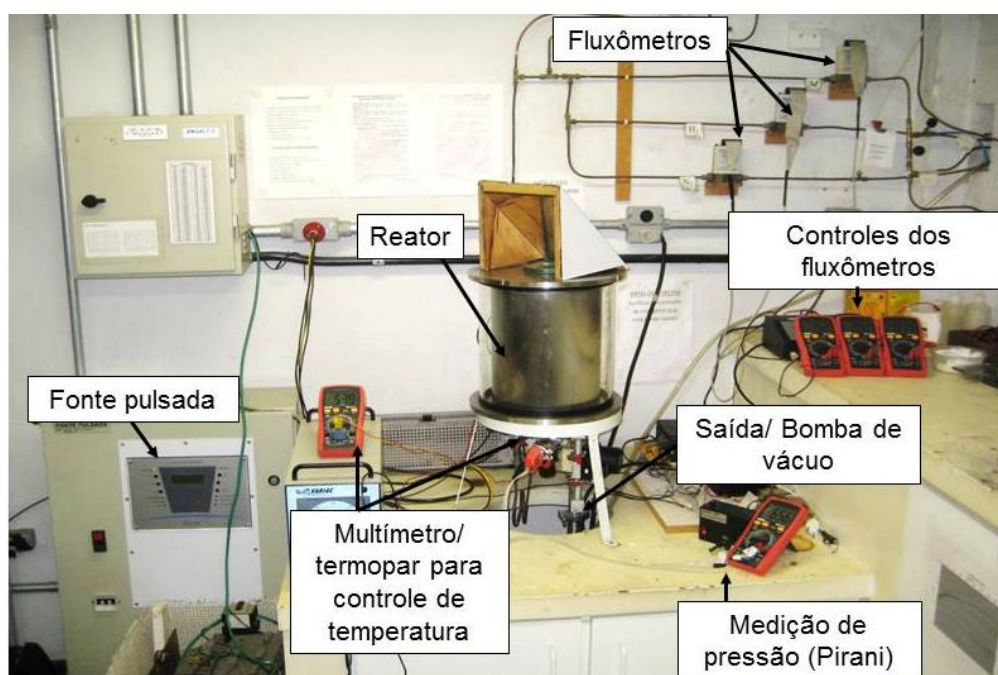


Figura 12- Fotografia do reator de plasma utilizado nos tratamentos experimentais em laboratório.

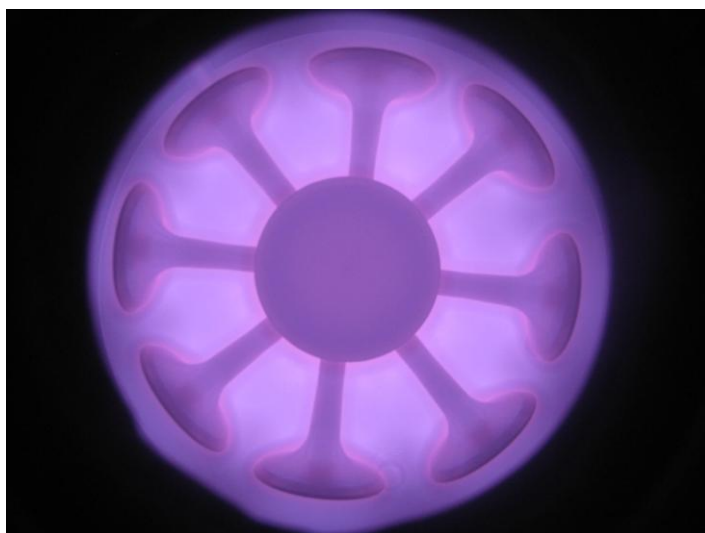


Figura 13- Amostras durante o processo de nitretação a plasma.

Também foram realizadas dois tratamentos de nitretação a plasma em reator industrial na empresa SDS Plasma, Figura 14 e Figura 15.

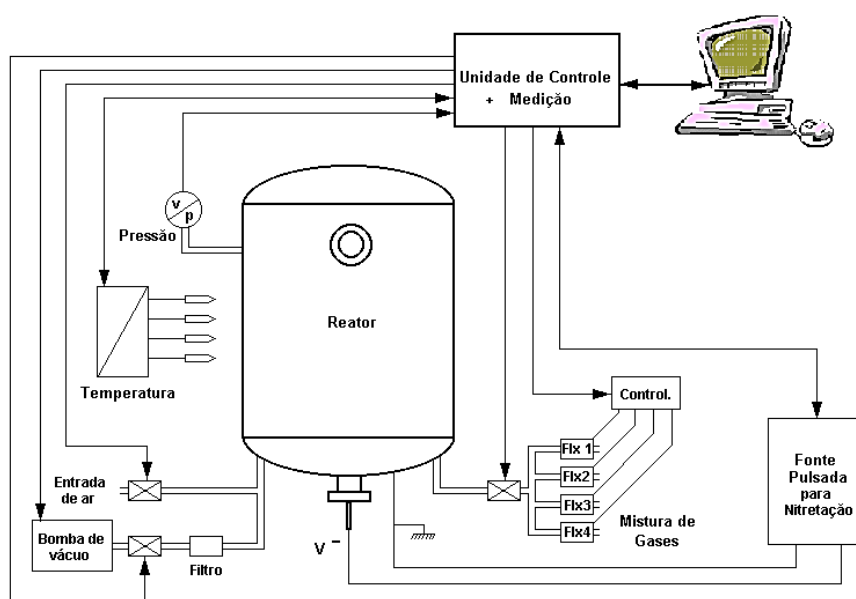


Figura 14- Esquema do reator industrial de nitretação a plasma.



Figura 15- Fotografia do reator industrial de nitretação a plasma.

Os parâmetros de tratamentos termoquímicos de nitretação realizados em condição experimentais e em ciclos industriais são resumidos a seguir, Tabela 11 a Tabela 14.

Tabela 11- Nitretação industrial em banhos de sais (condição 1).

Tempo de Nitretação: 50 minutos			
Etapa da nitretação	Aquecimento + Nitretação		Resfriamento
Temperatura (°C)	540		80 25
Meio	Banho de sais: Sal CR4 e Sal REG1 da Durferrit		Água (H ₂ O)
Tempo (min)	50		30

Tabela 12- Nitretação experimental a plasma com atmosfera 5%N₂ + 75% H₂ + 20% Ar (condição 2, 3 e 4).

Tempo de Nitretação: 2, 4 e 8 h										
Etapa da nitretação	Aqueci-mento	Sputtering			Aqueci-mento		Nitretação		Resfriamento	
T (°C)	25	120	160	160	300	400	540	540	100	25
Atmosfera (%)	80%H ₂ + 20%Ar				5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar				100%H ₂	
Tempo por etapa (h)	0:25	1:05			0:40		2:00 / 4:00 / 8:00		2:00	
Pressão (Torr)	1,5				3,0 – 3,3				1,0	0
Fluxo gás (SCCM)	100				200				200	0
Tensão fonte (V)	400				700				0	
Corrente fonte (A)	0,17 (t-on250, t-off350)				0,53 (t-on250, t-off80)				0	
Tempo ensaio (h)	0	0:25	0:35	1:25	1:35	1:45	2:05	4:05/ 6:05/ 10:05		

Tabela 13- Nitretação experimental a plasma com atmosfera 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar (condição 5, 6 e 7).

Tempo de Nitretação: 2, 4 e 8 h										
Etapa da nitretação	Aqueci- mento	Sputtering			Aqueci- mento		Nitretação		Resfriamento	
Temperatura (°C)	25	120	160	160	300	400	540	540	100	25
Atmosfera (%)	80%H ₂ + 20%Ar				25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar				100%H ₂	
Tempo por etapa (h)	0:20	1:00			0:35		2:00 / 4:00 / 8:00		2:00	
Pressão (Torr)	1,5				3,0 – 3,3				1,0	0
Fluxo gás (SCCM)	100				200				200	0
Tensão fonte (V)	400				700				0	
Corrente fonte (A)	0,16 (t-on250, t-off500)				0,51 (t-on250, t-off340)				0	
Tempo ensaio (h)	0	0:20	0:30	1:20	1:30	1:35	1:55	3:55/ 5:55/ 9:55		

Tabela 14- Nitretações industriais a plasma (condições 8 e 9).

Tempo de Nitretação: 2 e 10 h					
Condição	Tempo de Aquecimento (h) / Atmosfera	Nitretação			Resfriamento (h)
		Temperatura (°C)	Etapa 1 Tempo / Atmosfera	Etapa 2 Tempo / Atmosfera	
8	2 h / 90% à 95% H_2 e 5% à 10% Ar^* .	500	6:00 h / 74% N_2 + 23% H_2 + 3% CH_4	4:00 h / 25% N_2 + 75% H_2	3
9	2 h / 90% à 95% H_2 e 5% à 10% Ar^* .	550	1:00 h / 74% N_2 + 23% H_2 + 3% CH_4	1:00 h / 75% N_2 + 25% H_2	3

Para as condições de tratamento experimentais (condições 2 a 7) adotadas neste projeto, são apresentadas na forma gráfica os ciclos do tratamento, evidenciando o tempo e a temperatura utilizados, Figura 16 e Figura 17.

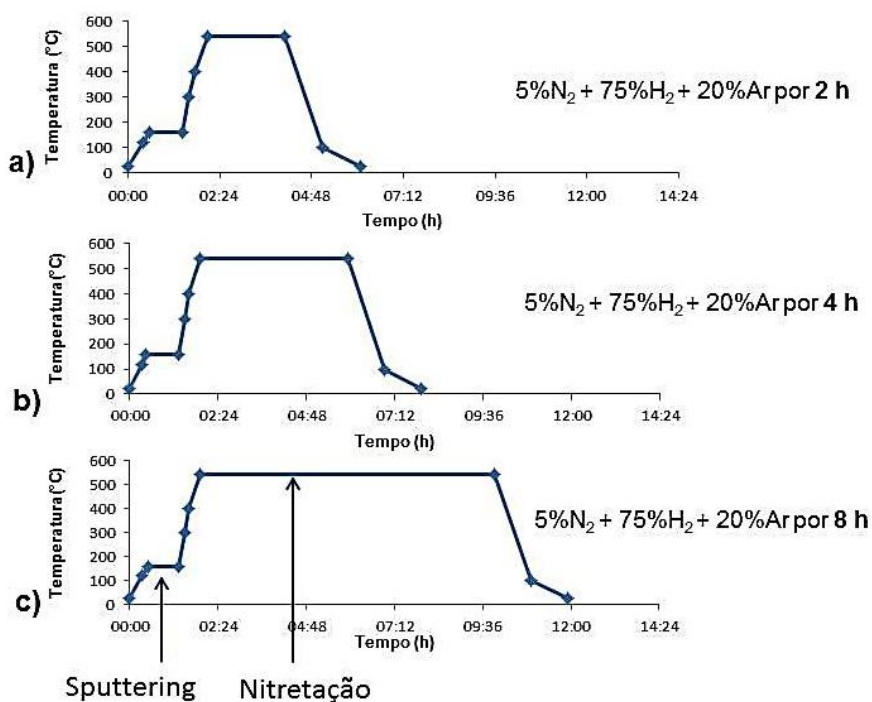


Figura 16- Ciclos de tratamento de nitretação com atmosfera 5% N_2 +75% H_2 +20% Ar . a) condição 2 (2 h), b) condição 3 (4 h) e c) condição 4 (8 h).

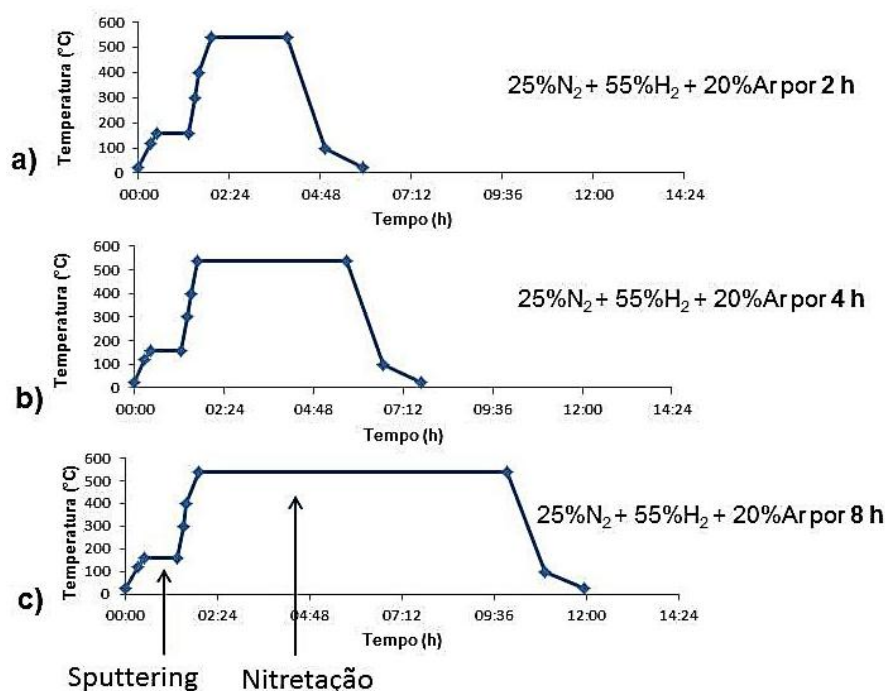


Figura 17- Ciclos de tratamento de nitretação com atmosfera 25%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar, a) condição 5 (2 h), b) condição 6 (4 h) e c) condição 7 (8 h).

3.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Na sequência serão descritas as principais técnicas experimentais utilizadas neste estudo.

3.2.1 Microdureza Vickers

O método de dureza Vickers foi utilizado para avaliar as camadas formadas nos tratamentos termoquímicos. As avaliações foram realizadas a partir de medidas de dureza em relação à profundidade a partir da superfície das válvulas. O ensaio foi realizado em durômetro HMV Shimadzu, com microscópio acoplado e carga de 25 gf. O procedimento adotado está em conformidade com a norma ISO 6507. Foi determinado o perfil de dureza para as diversas condições de tratamento. Um esquema adotado para a realização das medidas em função da profundidade é apresentado na Figura 18. Os perfis de microdureza foram obtidos a partir de média de no mínimo três indentações para cada profundidade de ensaio a partir da superfície externa do componente (válvula).

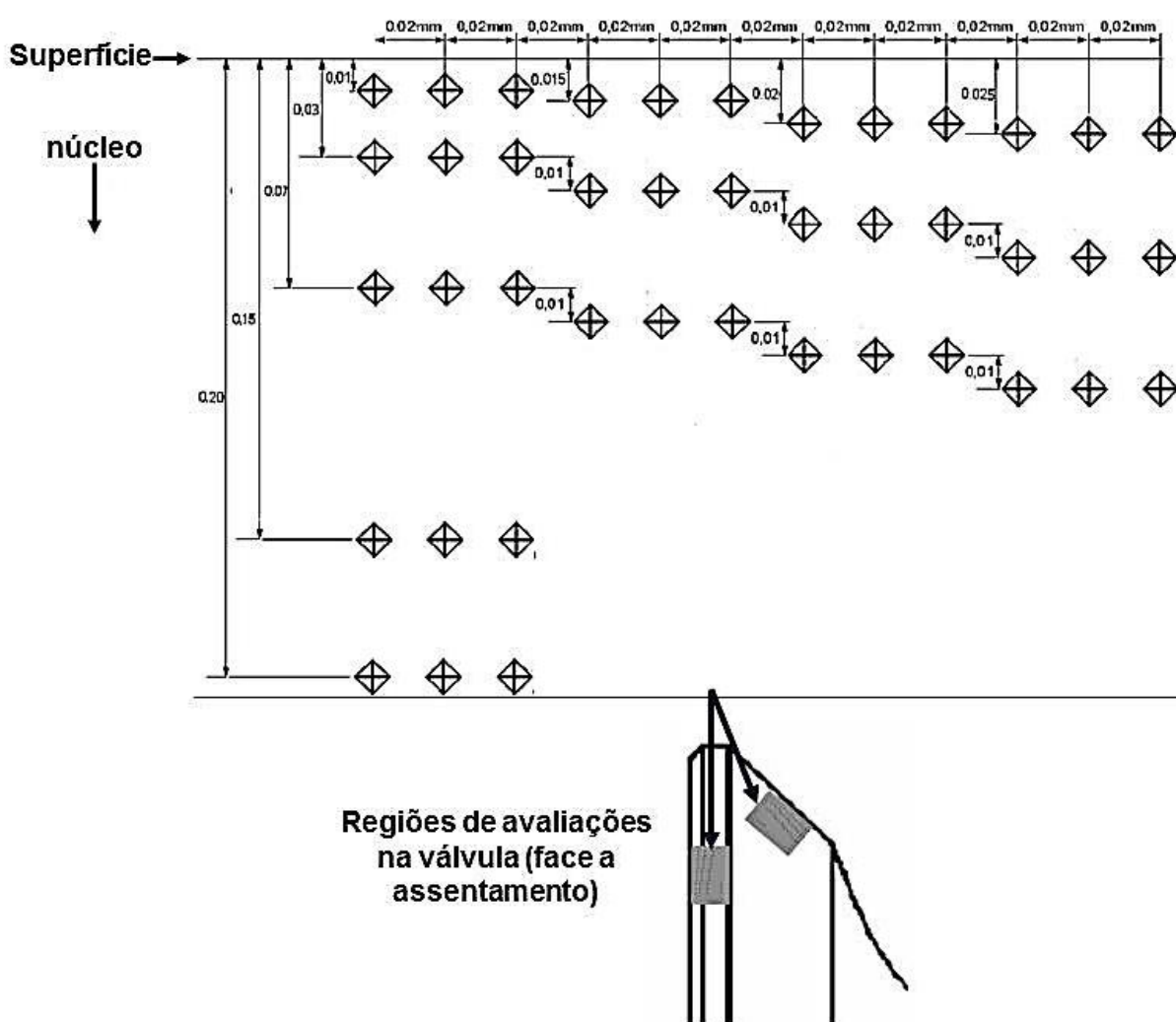


Figura 18- Esquema das posições das endentações, utilizadas para o levantamento dos perfis de dureza.

3.2.2 Análise da Microestrutura

As amostras foram preparadas pelo corte em cortadora de disco abrasivo marca Futuritec, embutidas e lixadas até a granulometria #1200 (*mesh*), sendo posteriormente polidas em politriz automática Struers, com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . Cada etapa por 10 minutos com força de compressão de 30 N. Ataque químico foi utilizado para revelar a microestrutura do aço, bem como as camadas formadas no tratamento de nitretação. Foi utilizado reagente metalográfico Marble (200 ml H_2O + 200 ml HCl + 40 g CuSO_4), com ataque por aproximadamente 30 s.

A caracterização da microestrutura formada nas camadas tratadas foi realizada a partir de microscópio Olympus BX 40M e microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu SS550 com uma sonda de espectrometria de energia dispersiva (EDS) acoplada.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

As fases foram investigadas em duas regiões distintas das válvulas: Face e Assentamento. As duas regiões foram escolhidas pela diferente geometria e pela necessidade de avaliação na região mais importante para a aplicação, o assentamento da válvula.

A varredura foi realizada entre 30 e 100° com uma tensão de 30 kV e corrente de 40 mA. Radiação incidente utilizada foi a K- α Cu, com passo angular de 0,02°/s e foi utilizada uma fenda de 0,2 mm com um ângulo de ½ grau. O programa utilizado foi o Philips X'Pert versão 1.2 A.

Avaliação das fases presentes de acordo com *Crystallographica Search-Match Version 3, 1, 0, 2 Copyright © 1996-2011, Oxford Cryosystems*

3.2.4 Espectrômetro de emissão óptica por descarga luminescente (GDOS – *Glow Discharge Optical Spectrometry*)

A técnica de espectrometria de descarga luminescente (GDOS) foi utilizada neste trabalho em caráter complementar para avaliar concentração dos elementos Carbono e Nitrogênio a partir da superfície da peça, nas camadas formadas. Por esta razão, apresentou-se uma breve abordagem da técnica.

Tendo em vista a necessidade de uma face plana com área mínima para viabilizar o teste, a face das válvulas foi utilizada conforme indicado na Figura 19. Os testes foram realizados em um GDOS, marca Horiba Jobin Yvon, modelo profiler 2, da empresa Renault França (TCR) do laboratório DE-TC.



Figura 19- Região de realização das análises químicas através de GDOS: Face das válvulas.

3.2.5 Ensaios em Tribômetro

Para os ensaios de desgaste, um tribômetro linear do modelo CSM Tribometer foi utilizado. O equipamento permite ajustes de posicionamento, força normal de ensaio, velocidade e curso linear.

As válvulas tratadas foram ensaiadas a partir da região de uso mais importante da válvula, o assentamento. Por tratar-se de uma superfície não plana, foi preparado um dispositivo especial para posicionar a região de assentamento da válvula. O objetivo do dispositivo foi alinhar a superfície horizontalmente com o movimento da esfera do tribômetro, Figura 20. Na Figura 21 é demonstrada a montagem das amostras no tribômetro.



Figura 20- Dispositivo para fixação e alinhamento da superfície de assentamento da válvula.

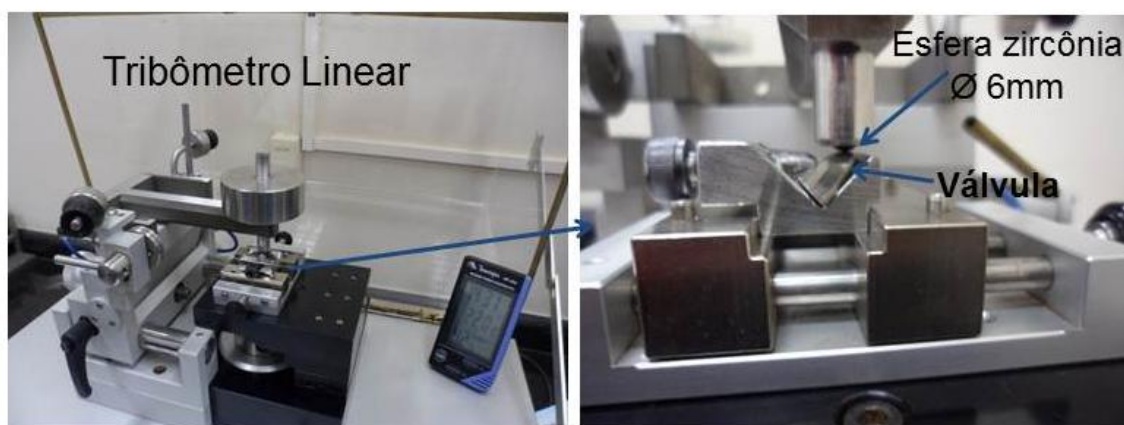


Figura 21- Posicionamento das amostras para avaliação do assentamento da válvula no tribômetro.

O ensaio foi realizado a temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C. Foram utilizados os seguintes parâmetros de ensaio para fins comparativos do desempenho das válvulas: esfera Zircônia estabilizada com Ytria com diâmetro de 6 mm, ensaio com curso de 2,4 mm (1/2 amplitude de ~1,2 mm), distância total percorrida de 120 m, carga nominal de ensaio de 5 N e velocidade linear máxima de 1,26 cm/s.

Ensaio em tribômetro linear foram realizados a fim de avaliar comparativamente as condições de tratamento termoquímico por banhos de sais e experimentais a plasma, aplicadas ao aço EN 10090 X50. Para tal, foram realizados ensaios para determinar o coeficiente de atrito, considerado após acoplamento das superfícies da válvula e do contracorpo (esfera de ZrO_2), sendo tomados para fins de padronização, os valores médios no percurso entre 60 e 120 m. A trilha de desgaste foi analisada e teve a largura medida para uma distância padronizada de deslizamento de 120 m.

A Característica de rugosidade superficial R_a , segundo ISO 1997 (*cut-off* 0,8mm), na região de assentamento da válvula foi avaliada em rugosímetro Mitutoyo modelo SJ400. A Figura 22 mostra a região de medição da rugosidade e o dispositivo para alinhamento da superfície.

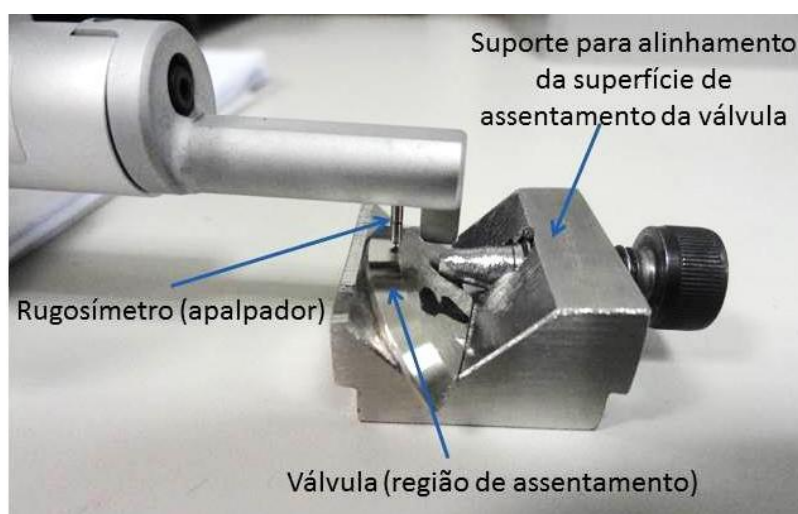


Figura 22- Medição da rugosidade superficial na região de assentamento da válvula.

4 REGIÕES ESTUDADAS E ENSAIOS REALIZADOS

Foram realizadas avaliações em duas regiões distintas das válvulas: Região 1 ou de Assentamento e Região 2 ou face da válvula, Figura 23.

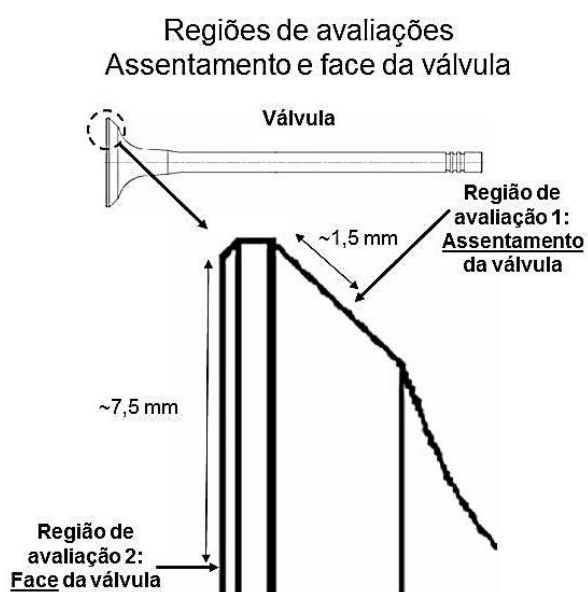


Figura 23- Esquema mostrando as regiões analisadas nas válvulas.

A Região 1 (assentamento da válvula), foi escolhida por ser uma região de maior interesse, pois esta região é responsável pela vedação e possui contato direto com a sede de válvula, sendo esta a mais solicitada com relação a desgaste além de

maior contato com gases de escapamento, estando sujeita também a altas temperaturas e corrosão. A região 2 (face da válvula), foi escolhida especialmente por ser a mais plana, requisito necessário para os ensaios de levantamento dos perfis de concentração por GDOS, que foi realizado nas condições de nitretação 1 e 7 para comparação da difusão do Nitrogênio e Carbono entre o processo de banhos de sais e experimental a plasma com maior camada de difusão (maior tempo de nitretação e concentração de N_2). A Tabela 15 apresenta um resumo dos diferentes ensaios realizados na caracterização das válvulas.

Tabela 15- Resumo dos ensaios realizados nas regiões das válvulas para cada condição de nitretação.

Condição		t	Região	Ensaio				
				Dureza superficial	MEV	DRX	Tribômetro	GDOS
0	Estado de fornecimento/ sem tratamento superficial		Assentamento		X	X	X	
			Face		X	X		
1	Banho de sais	50'	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		X
2	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	2h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		
3	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	4h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		
4	5%N ₂ + 75%H ₂ + 20%Ar	8h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		
5	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	2h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		
6	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	4h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		
7	25%N ₂ + 55%H ₂ + 20%Ar	8h	Assentamento	X	X	X	X	
			Face	X	X	X		X
8	Etapa 1: 74%N ₂ + 23%H ₂ + 3%CH ₄ por 6h Etapa 2: 25%N ₂ + 75%H ₂ por 4 h	10h	Assentamento	X	X	X		
			Face					
9	Etapa 1: 74%N ₂ + 23%H ₂ + 3%CH ₄ por 1 h Etapa 2: 75%N ₂ + 25%H ₂ por 1 h	2h	Assentamento	X	X	X		
			Face					

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A utilização de tratamentos superficiais na engenharia cresce a cada dia como opção para a redução de custos e aumento da vida útil de componentes. Os tratamentos superficiais podem ser aplicados a diversas ligas de engenharia. Como exemplo de redução de custos, um componente ou estrutura pode ser fabricada a partir de ligas ferrosas com mais baixo custo (como os aços) e melhoradas através da aplicação de diferentes tratamentos superficiais, obtendo-se os benefícios com a sua adoção.

Em adição, existe a possibilidade de redução de custos de manutenção pela produção de componentes com propriedades superficiais superiores obtidas pela aplicação de tratamentos superficiais, elevando o tempo médio entre manutenções além de aumento da vida útil dos componentes.

Assim, a pesquisa na área de engenharia de superfícies, especialmente a partir de tratamentos superficiais, ganha força na busca por soluções que potencialmente apresentem melhor desempenho, como por exemplo, a nitretação em válvulas de motores.

Os resultados obtidos nesta pesquisa serão apresentados na seguinte ordem:

- 1) Caracterização do aço EN 10090 X50 no estado de fornecimento (sem nitretação).
- 2) Caracterização das válvulas após o tratamento nitretação em banhos de sais (condição 1).
- 3) Caracterização das válvulas tratadas a partir de nitretação experimental a plasma com diferente atmosfera e tempo de tratamento (condições 2, 3, 4, 5, 6 e 7).
- 4) Avaliação comparativa das características das camadas formadas, além de coeficiente de atrito e trilhas de desgaste obtidas em tribômetro, entre as condições nitretadas em banhos de sais e nitretações experimentais (condições 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7).
- 5) Caracterização das amostras tratadas em ciclos industriais por plasma (condições 8 e 9).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO EN 10090 X50 (ESTADO DE FORNECIMENTO)

As válvulas de aço EN 10090 X50 foram recebidas e caracterizadas sem tratamento superficial, com o objetivo de estabelecer uma referência para a dureza, microestrutura e fases formadas.

As válvulas apresentaram dureza média entre 340 e 420 HV_{0,025} e microestrutura com matriz austenítica decorrente do alto teor de Ni aliado ao Mn (elementos estabilizadores da austenita). Foram verificados carbonetos e nitretos dispersos em matriz austenítica (γ -CFC).

Através de análise química semi-quantitativa por EDS aliado as imagem em MEV, buscou-se caracterizar as fases presentes na microestrutura do aço estudado. Pode-se identificar a morfologia de carbonitretos de Nb, além de carbonetos de Cr, W e Fe (elementos de liga presentes no aço) dispersos na matriz e contorno de grão, conforme mostrado nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26. Estas fases também foram verificadas na análise de difração de raios X, Figura 27, corroborando com as análises químicas (EDS) realizadas na microestrutura.

Esta microestrutura é em decorrência da composição química original do aço, além de que este aço é nitrogenado durante a fabricação em aciaria para desenvolver teor entre 0,4 e 0,6 wt%, resultando em nitretos dispersos na matriz, mesmo antes do tratamento superficial termoquímico de nitretação proposto.

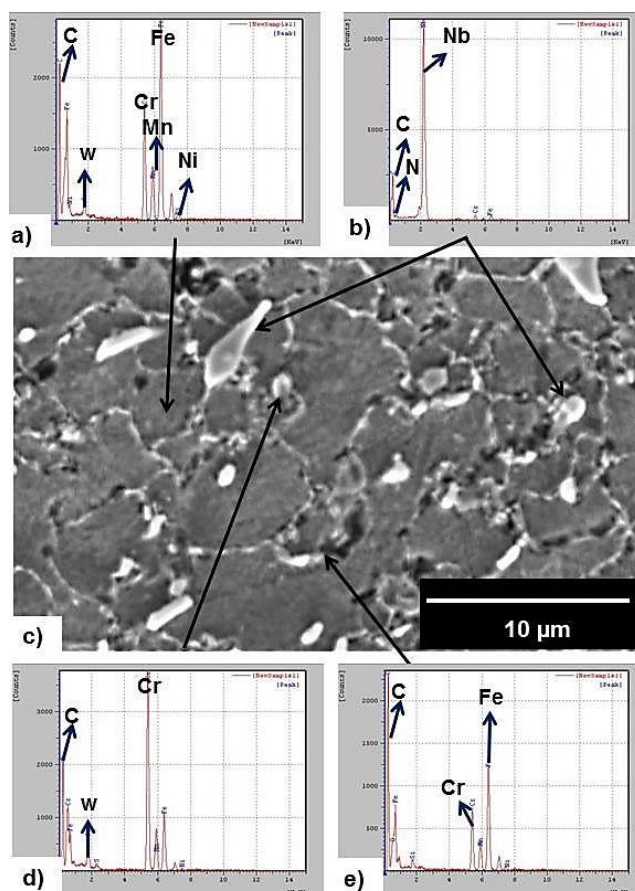


Figura 24- Análise química semi-quantitativa por EDX do aço EN 10090 X50. Morfologias das fases presentes, provável: a) Grão, aço base X50 (CFC austenítico), b) Fase dispersa na matriz, destaque para Nb [C, N], c) Imagem MEV da microestrutura do aço X50, d)= Fase dispersa na matriz, destaque para carbonetos [Cr, W] e e) Contorno de grão, destaque para carbonetos [Fe, Cr,].

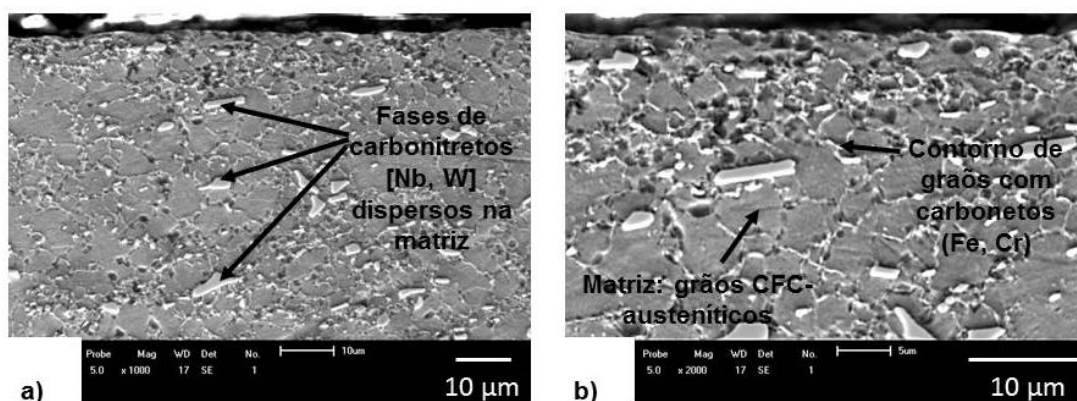


Figura 25- Microestrutura do aço X50. Região de assentamento. Estado de fornecimento. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

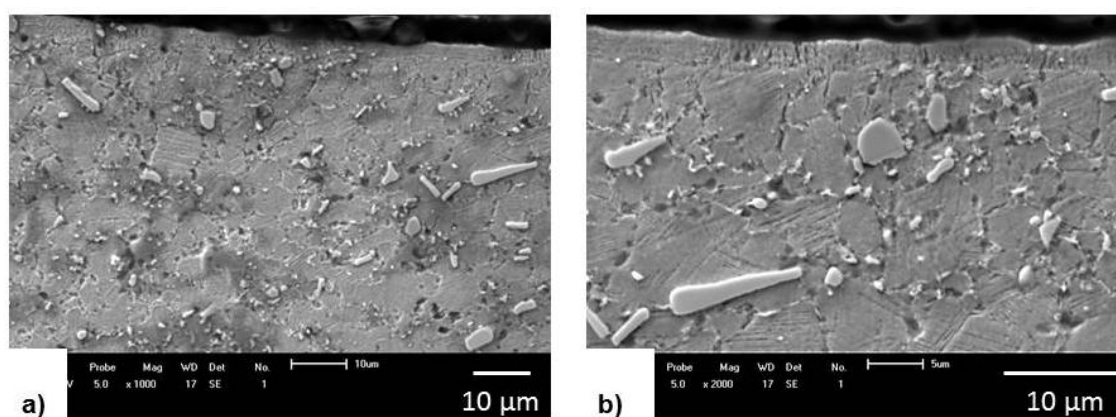


Figura 26- Microestrutura do aço EN 10090 X50. Região da face. Estado de fornecimento. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

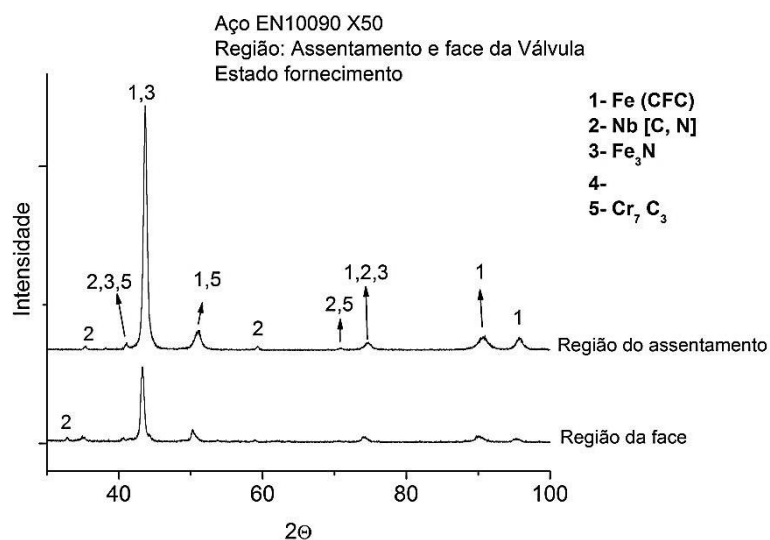


Figura 27- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Regiões de assentamento e face da válvula. Estado de fornecimento.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO NITRETADO EM BANHOS DE SAIS

As válvulas tratadas em processo industrial de nitretação por banhos de sais foram também caracterizadas e serviram de referência para a avaliação dos tratamentos termoquímicos a plasma propostos nesta pesquisa.

4.2.1 Dureza Superficial

As válvulas tratadas em banhos de sais apresentaram endurecimento significativo da superfície, alcançando valores superiores a 1200 HV de dureza máxima na superfície em ambas as regiões avaliadas, Figura 28.

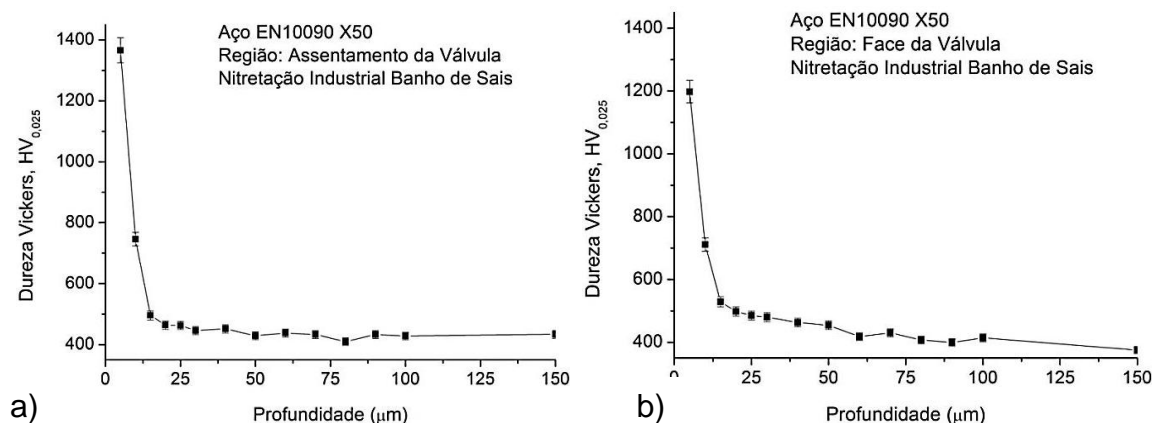


Figura 28- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação industrial banhos de sais

4.2.2 Microestrutura e Fases formadas

O aço X50 submetido a tratamento convencional em banhos de sais apresentou camada superficial de compostos contínua para as duas regiões analisadas, Figura 29 e Figura 30.

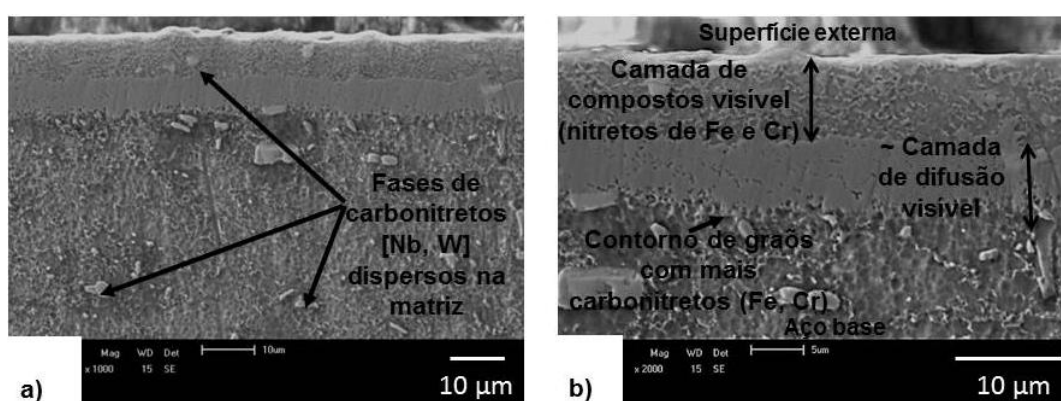


Figura 29- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação industrial banhos de sais. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

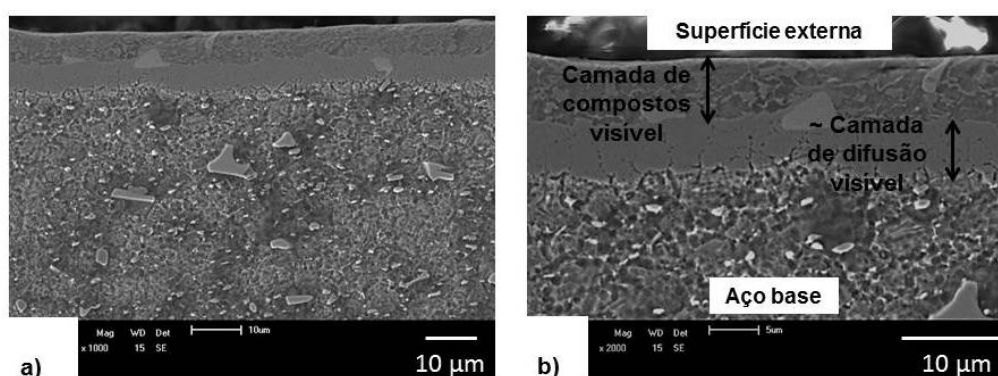


Figura 30- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação industrial banhos de sais. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

Análises de difração de raios X realizadas no aço tratado em banhos de sais indicou a formação de nitretos de cromo (CrN) e Fe_3N (ϵ) na superfície, além de levar formação de carboneto Cr_7C_3 como consequência da exposição ao ciclo térmico de tratamento, Figura 31. A formação dos nitretos de cromo e ferro do tipo Fe_3N (ϵ) segue a previsão da literatura para aços inoxidáveis de alto conteúdo de cromo e presença de carbono (PYE, 2003) que afirma que, quanto maior o teor de carbono do aço, maior o potencial de formação do nitreto de ferro ϵ .

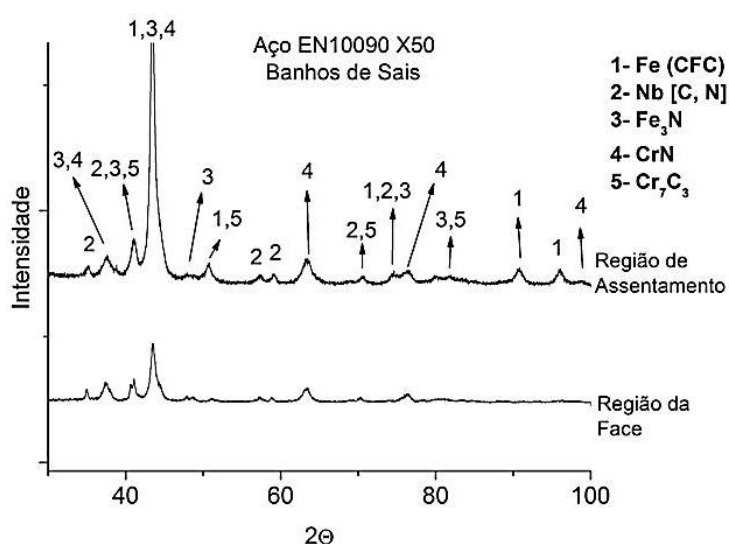


Figura 31- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Regiões do assentamento e face. Nitretação industrial banhos de sais.

Em estudo realizado no aço AISI 316L, nitretado em banho de sais a 570°C durante 2 h (LI *et al.*, 2008), chegou-se a camada de compostos com dureza de camada da ordem de 1200 HV e espessura de aproximadamente 50 micrometros. Considerando que o estudo do tratamento em banho de sais foi realizado em um tempo e temperatura menor (50 minutos á temperatura de 540°C), as espessuras, fases formadas e também a dureza superficial estão coerentes com a literatura e há indicação de que a espessura da camada de compostos (nitretos Fe e Cr) pode aumentar significativamente com o maior de tempo e ou temperatura (LI *et al.*, 2008; BORGIOLI *et al.*, 2004; FOSSATI *et al.*, 2006).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO NITRETADO A PLASMA - REATOR DE LABORATÓRIO.

As válvulas tratadas em laboratório por nitretação a plasma são caracterizadas neste capítulo, a partir da dureza, microestrutura e fases formadas.

4.3.1 Dureza Superficial

As válvulas tratadas com atmosfera contendo 5% N₂ apresentaram elevação da dureza da superfície, alcançando valores entre 500 a 600 HV_{0,025} para os tempos de 2h e 4h de tratamento tanto na face como no assentamento. Para a nitretação por 8 h na região de assentamento teve maior elevação de dureza superior a 900 HV_{0,025}, na região da face os valores de dureza ficaram na faixa de 550 a 600 HV_{0,025}, Figura 32.

As válvulas tratadas com atmosfera contendo 25% N₂ atingiram dureza superior na região de assentamento, para todos os tempos estudados, ou seja, 2h, 4h e 8h de tratamento, atingindo a dureza superior a 1200 HV_{0,025}. Na região da face, o aço X50 apresentou dureza entre 500 a 600 HV_{0,025} para todos os tempos, Figura 33.

Segundo a literatura este aumento de dureza está relacionado com o maior ou menor formação de nitretos de cromo (Cr_2N) e/ou Fe_3N (ϵ), podendo apresentar as variações encontradas (LI, *et al*, 2014; ALVES JR., 2001, FOSSATI *et al.*, 2006). A dureza menor observada na face das válvulas deve-se, principalmente, ao fator geométrico e ao acabamento superficial da válvula nesta região (ALVES JR. *et al.*, 2006; DIONYSIO *et al.*, 2010).

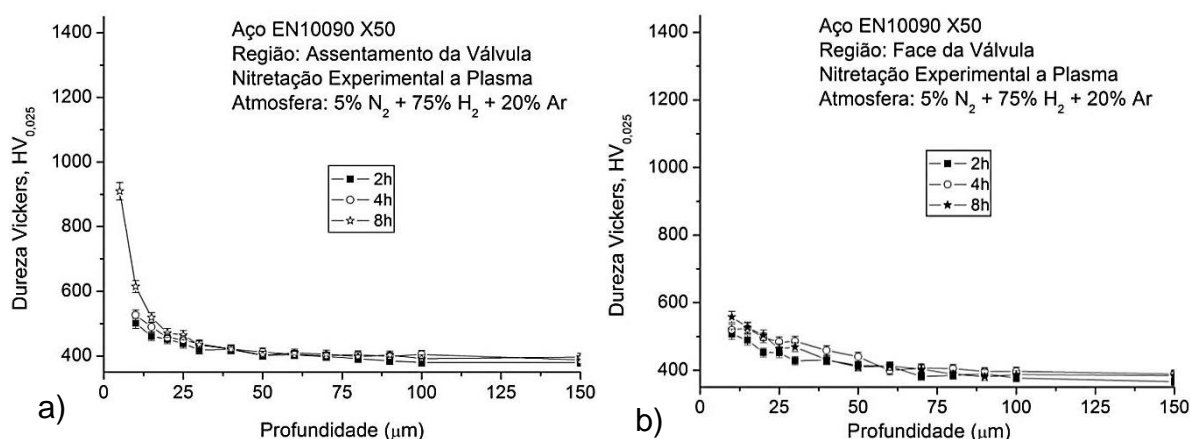


Figura 32- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação experimental plasma 5% N_2 + 75% H_2 + 20% Ar .

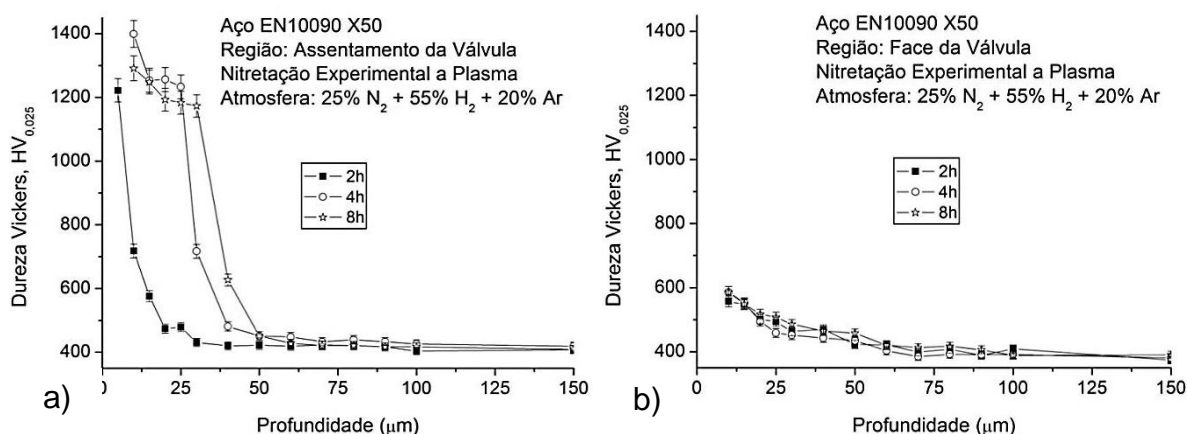


Figura 33- Perfil de microdureza superficial. Regiões: a) assentamento e b) face. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20% Ar .

4.3.2 Microestrutura e Fases formadas

Para o aço X50 submetido a tratamento de nitretação a plasma com atmosfera de 5% N_2 , a região de assentamento apresentou microestrutura com

ausência de camada de compostos para tratamento por 2 e 4 h. Já para tempo de 8 h, verificou-se a formação de camada de compostos (nitretos) superficialmente, Figura 34 a Figura 36, mostram resultados coerentes com a dureza observada nestas regiões. Para os tempos de 2 e 4 h de nitretação não houve formação de camada de compostos devido aos tempos menores de nitretação com uma atmosfera de apenas 5%N₂, pois o quanto menor o tempo, menor a difusão de nitrogênio e camada formada (FOSSATI *et al.*, 2006).

Abaixo da camada de compostos observada superficialmente, verificou-se uma faixa com microestrutura de tonalidade mais clara e a dureza atingiu um valor médio de 600 HV_{0,025}, o que indica que ocorreu a difusão de nitrogênio em solução sólida (sem precipitados de nitretos de cromo) nesta região

Na região da face, observou-se a ausência de camada de compostos para todos os tempos testados, Figura 37 a Figura 39. As diferenças observadas entre as regiões de assentamento e face estão relacionadas à geometria do componente e à concentração de plasma que ocorre nas regiões de borda, neste caso, o assentamento, DIONYSIO *et al.*, 2010. Paralelamente, a redução do teor de nitrogênio também influenciou a formação das camadas no aço estudado.

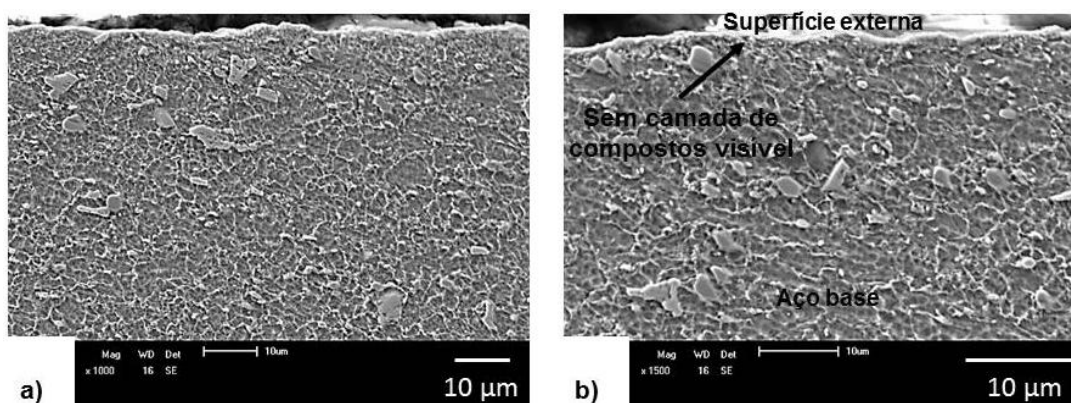


Figura 34- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar- 2h. . a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

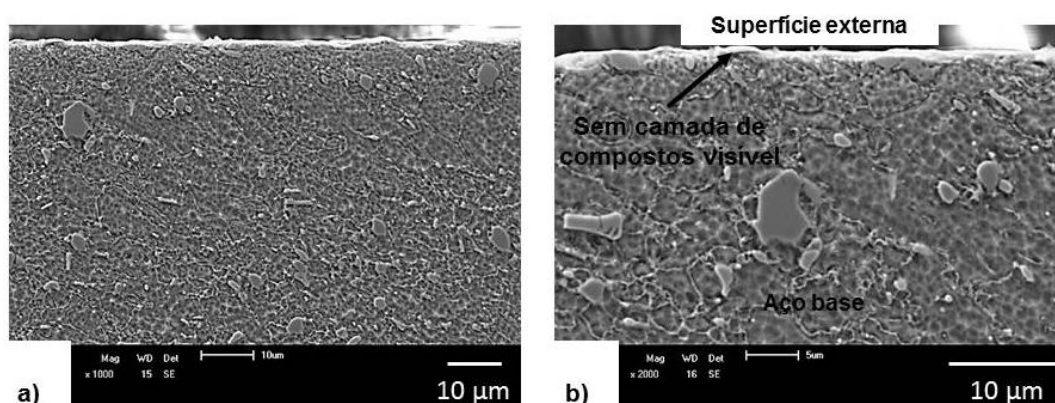


Figura 35- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar- 4h. . a) Imagem MEV com magnificação ~ 1000x e b) Imagem MEV com magnificação ~ 2000x

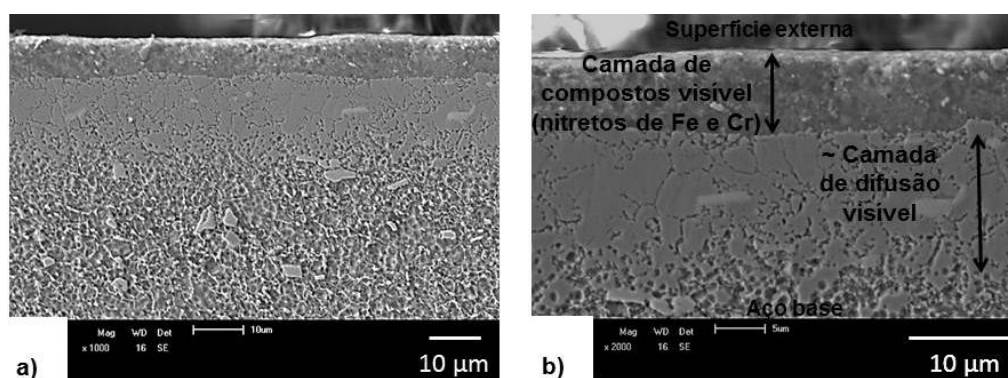


Figura 36- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5% N₂ + 75% H₂ + 20% Ar- 8h. . a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

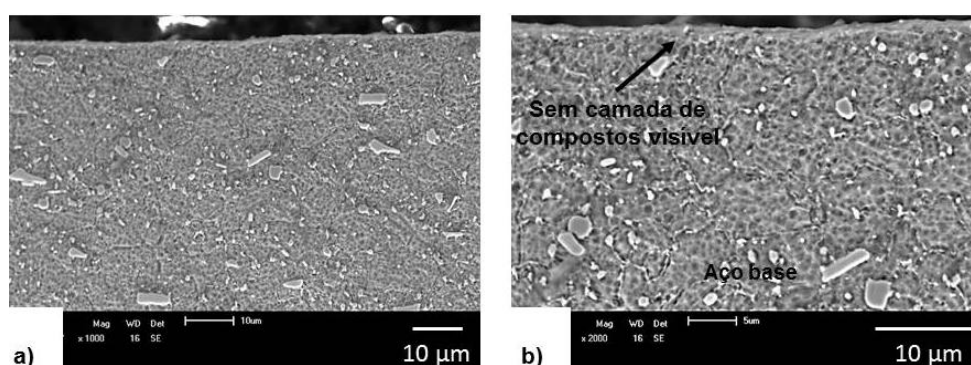


Figura 37- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

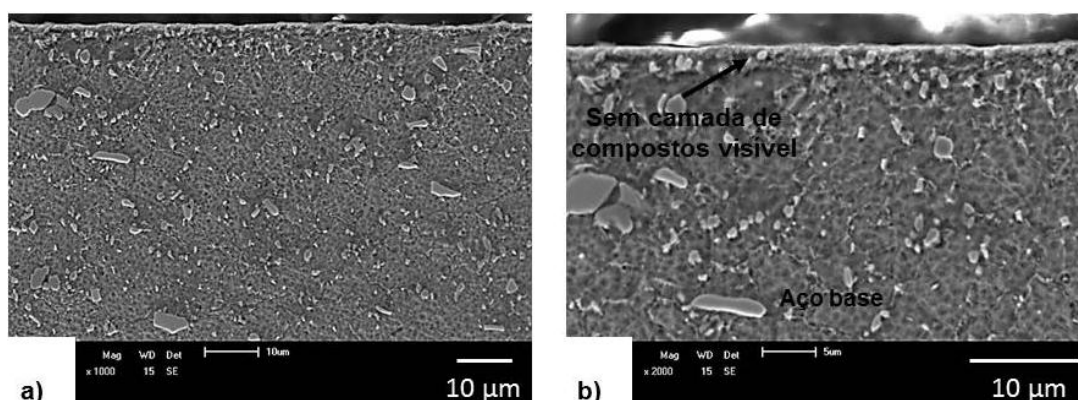


Figura 38- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

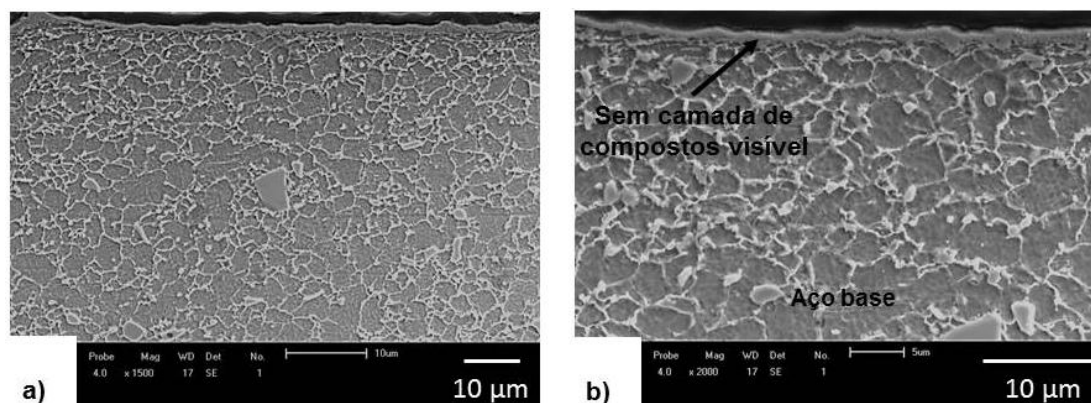


Figura 39- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5%N₂ + 75%H₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

As análises de difração de raios X realizadas no aço X50 tratado a plasma tanto para atmosferas contendo 5%N₂ como 25%N₂ indicaram a formação de nitretos de cromo tipo Cr₂N e Fe₃N, com fases próximas às encontradas no difratograma obtido para o aço no estado como fornecido, Figura 40 e Figura 41, indicando que o enriquecimento por difusão superficial ocorreu nestas condições de tratamento tanto no assentamento como na face. Conforme descrito anteriormente, para a estas condições, houve formação dos nitretos de cromo e ferro, o que segue a previsão da literatura para aços inoxidáveis de alto conteúdo de cromo (PYE, 2003; ALVES JR, 2001).

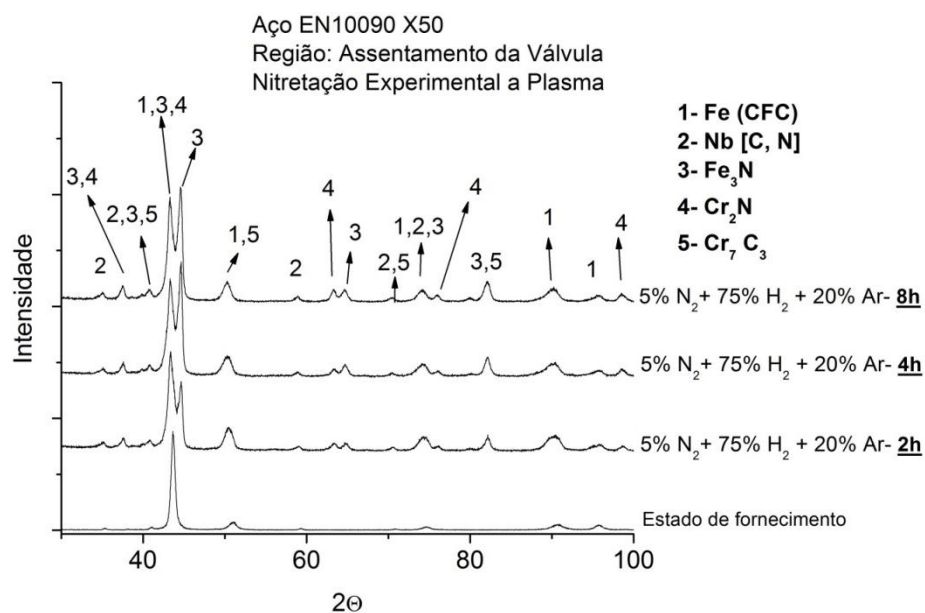


Figura 40- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento.
Nitretação experimental plasma 5% N_2 + 75% H_2 + 20%Ar.

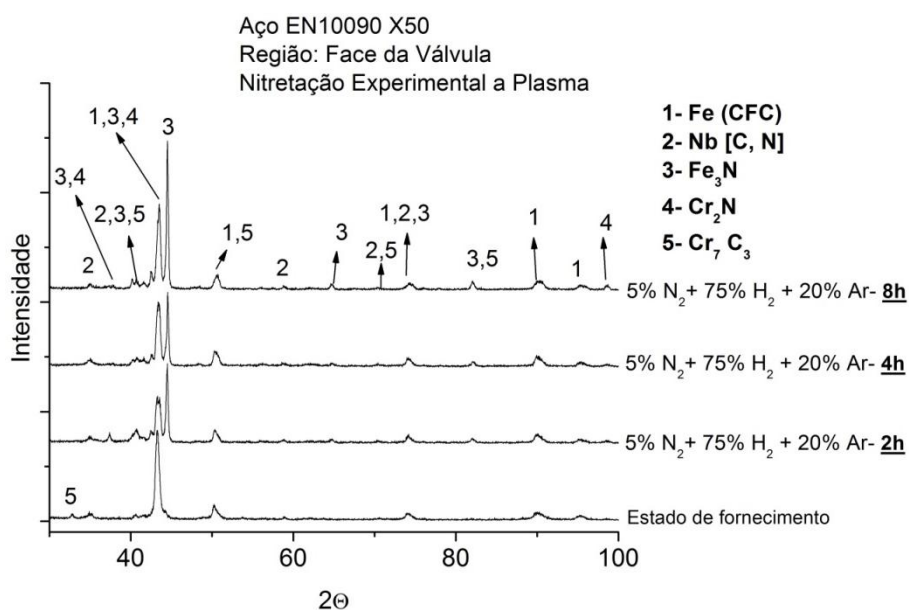


Figura 41- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 5% N_2 + 75% H_2 + 20%Ar.

Na análise microestrutural (MEV), o aço X50 tratado com atmosfera contendo 25% N_2 apresentou camada de compostos para todas as condições na região de

assentamento, Figura 42 a Figura 44. Paralelamente, na face das válvulas, não houve formação de camada de compostos para todos os tempos. Isto reforça que o fator geométrico da região de assentamento atua em adição ao maior teor de nitrogênio levando à formação de camada de compostos para todas as condições de tratamento a plasma com 25 % N_2 devido ao efeito de borda gerando maior intensidade do plasma na região, (ALVES JR. *et al.*, 2006; DIONYSIO *et al.*, 2010).

Pode ser observado que, especialmente na face para o tempo de 8 h, observa-se uma estrutura de maior concentração de carbonetos e nitretos em contorno de grão na zona de difusão e início da modificação da camada (com tonalidade clara), Figura 45 a Figura 47.

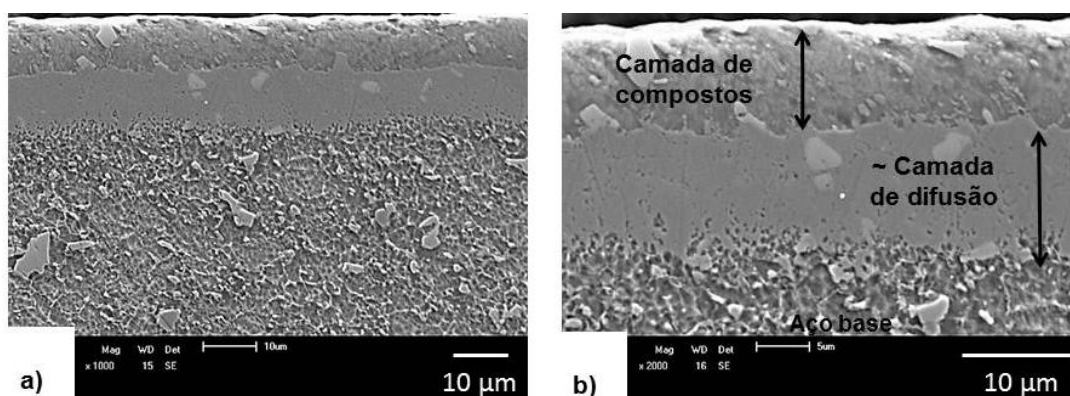


Figura 42- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

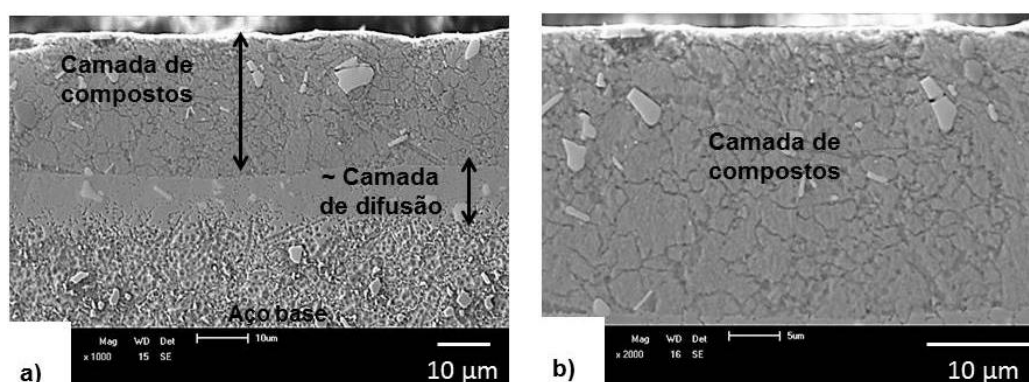


Figura 43- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

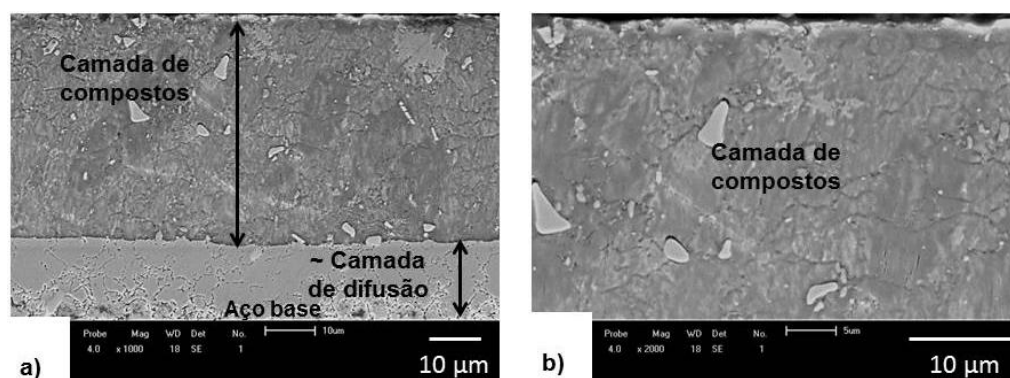


Figura 44- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

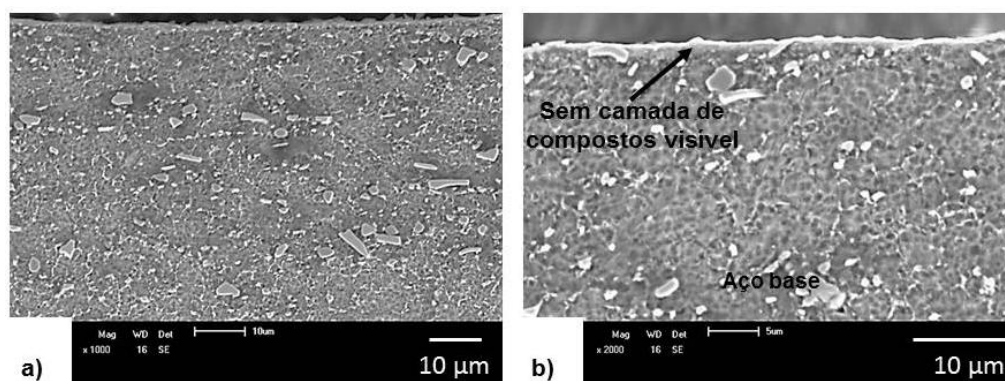


Figura 45- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar- 2h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

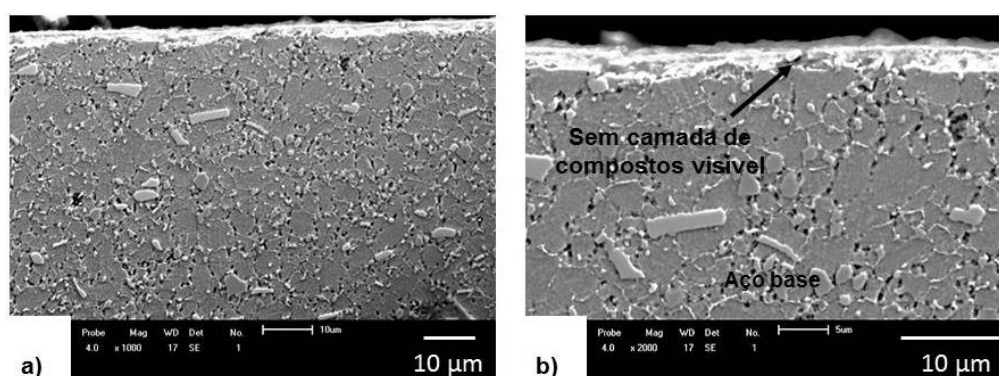


Figura 46- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar- 4h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

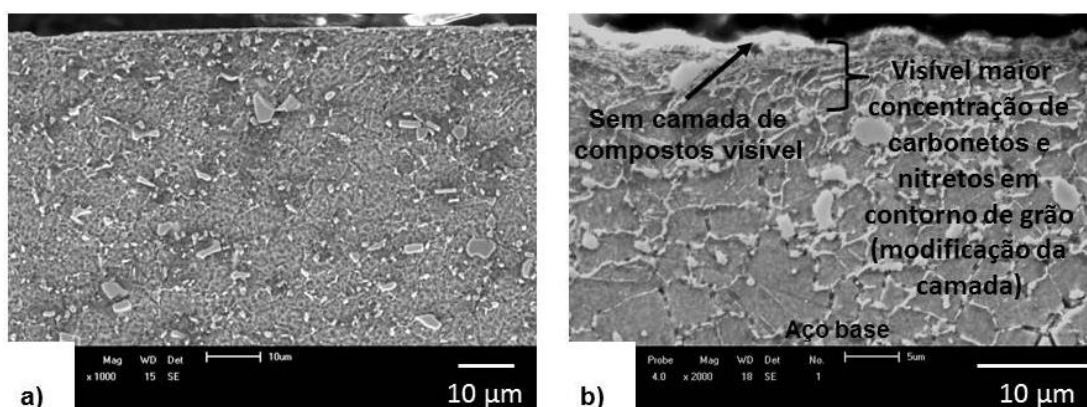


Figura 47- Microestrutura das camadas nitretadas do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar- 8h. a) Imagem com magnificação ~1000x e b) Imagem com magnificação ~ 2000x.

Análises por difração de raios X nas amostras tratadas com 25% N₂ indicaram formação de nitretos de Cromo do tipo Cr₂N e ferro do tipo Fe₃N, Figura 48 e Figura 49. A atmosfera de nitretação com 25% N₂ levou à formação do mesmo tipo de fases, quando comparado à atmosfera contendo 5% N₂.

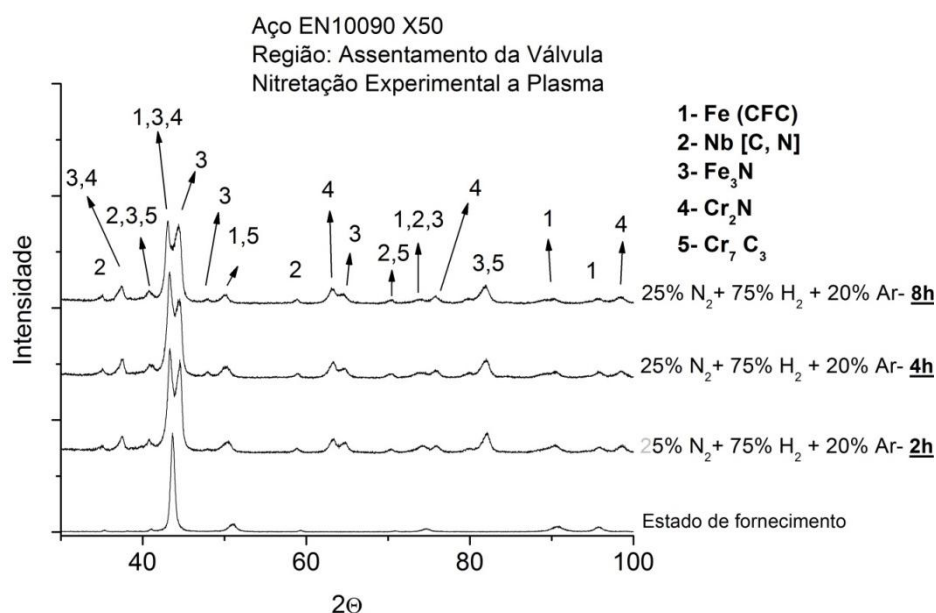


Figura 48- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação experimental a plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar.

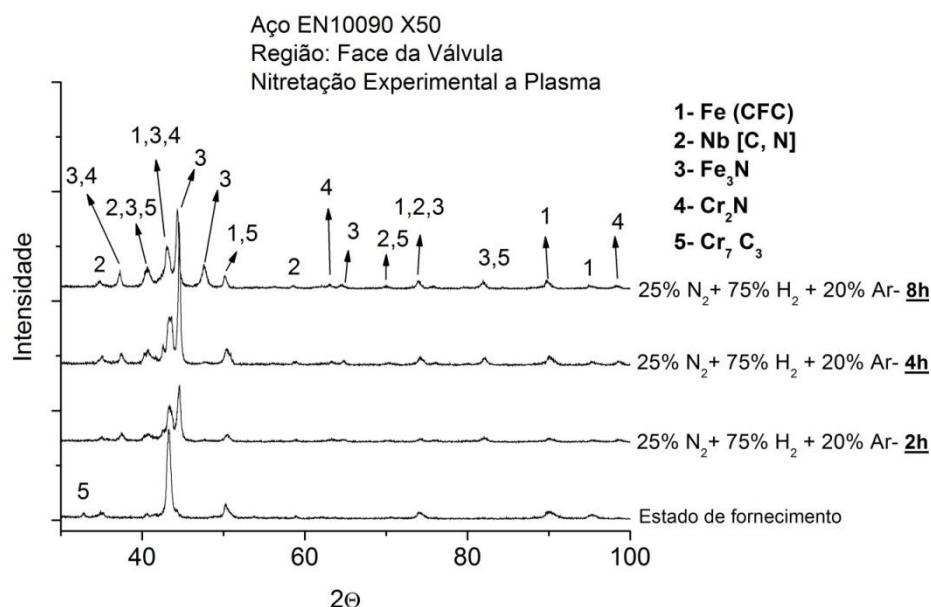


Figura 49- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região da face. Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar.

Outro fator importante presente no crescimento da camada nitretada, é a possibilidade de interação entre os carbonetos existentes na matriz e o nitrogênio durante o deslocamento da interface de nitretação. Conforme proposto por LIGHFOOT E JACK, (1973), para aços contendo Cromo como elemento de liga majoritário, a precipitação de nitretos de cromo (CrN/ Cr₂N) induz a desestabilização da cementita ou do carboneto complexo como o tipo (Fe,Cr)₇C₃. A dissolução do carbono resulta em precipitação do nitreto do elemento e promove a difusão do Carbono livre em direção do núcleo rico em Cromo, onde ocorre novamente a precipitação destes carbonetos ricos neste elemento de liga. Este fenômeno promove a formação de um acúmulo de carbono na frente da interface de nitretação (TSUJIKAWA *et al.*, 2005; PINEDO, 2000).

A Figura 50 mostra uma análise química semi-quantitativa por EDS ao longo de uma linha sobre as camadas formadas, ou seja, camada de compostos e de difusão. A primeira formada por uma região de tonalidade mais escura e a segunda por uma região de tonalidade mais clara. Foram realizadas análises na região de assentamento nas amostras nitretadas com atmosfera contendo 25% N₂ por tempo de 8h, o que indicou a ocorrência do fenômeno descrito por PINEDO, 2000. A

análise sugere que o teor de carbono é reduzido na região de difusão (camada clara), como consequência da redissolução do carbono e difusão para o interior do aço.

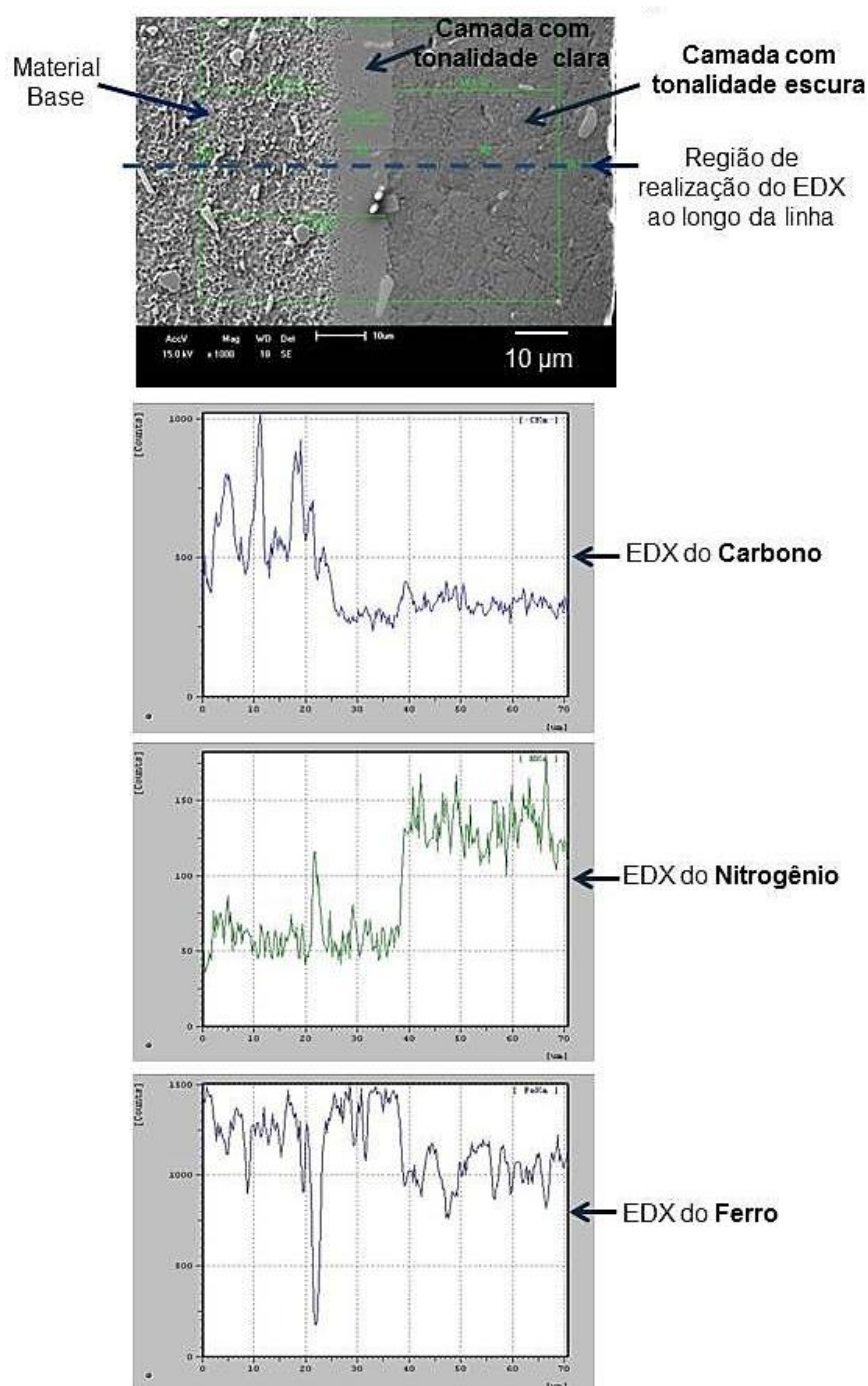


Figura 50- Microanálise química via EDS/ EDX em linha dos elementos C, N e Fe nas camadas presentes. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20% Ar- 8h.

4.4 COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS

Foram realizadas avaliações comparativas quanto às características de superfície (formação de camadas superficiais modificadas e desgaste) entre as condições de nitretação em banhos de sais e a experimental a plasma 5%N₂ e 25%N₂ para poder avaliar as principais diferenças entre o processo usualmente utilizado (banhos de sais) e o processo proposto (nitretação por plasma) e o aço EN 10090 X50 no estado de fornecimento.

4.4.1 Comparações de camadas superficiais formadas

Esta análise comparativa foi motivada principalmente pela formação de camadas irregulares de compostos ao longo de toda da geometria da tulipa no processamento experimental a plasma (Nitrogênio/Hidrogênio), sendo a maior diferença para a nitretação com atmosfera 25%N₂ por tempo de 8 h entre as regiões de assentamento e face das válvulas conforme exemplificado na Figura 51. Uma visão geral da variação das camadas formadas pode ser visualizada.

Este comportamento pode ser atribuído à geometria da válvula e sua influência sobre o plasma ao redor de cantos e extremidades. Este efeito ocorre principalmente em materiais que contém alto percentual de elementos de liga, como o Cromo que produz os nitretos, a exemplo do aço EN 10090 X50 (ALVES JR. *et al.*, 2006; DIONYSIO *et al.*, 2010). A literatura relata ainda que as regiões com melhor acabamento superficial acentuam este fenômeno, em geral, menor rugosidade da superfície induz maior profundidade de endurecimento e maior dureza final (GAJENDRA *et al.*, 2006).

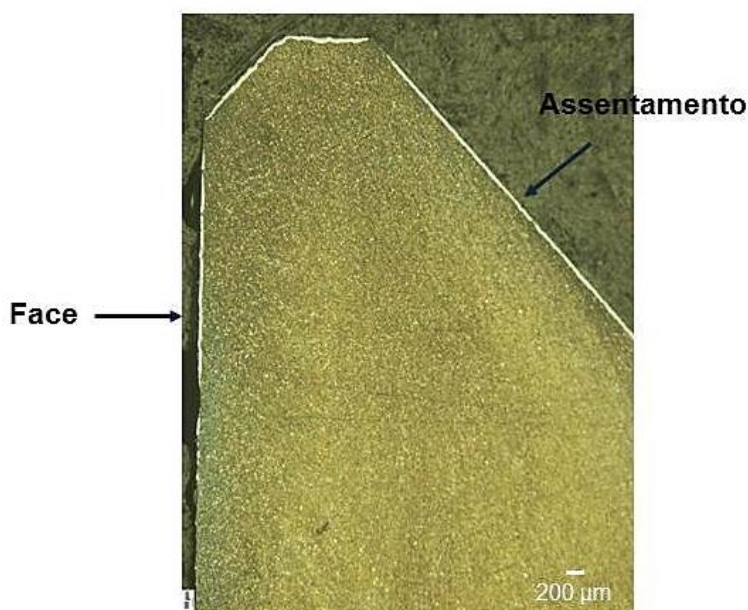


Figura 51- Nitretação experimental plasma 25%N₂ + 55%H₂ + 20%Ar - 8h com variação da camada nitretadas (espessuras) ao longo da geometria. Regiões de assentamento e face.

A formação de uma camada superficial de compostos foi observada principalmente na região de assentamento para as nitretações com 5% N₂ (t = 8 h) e com atmosfera contendo 25% N₂ para todos os tempos de tratamento. Para as válvulas tratadas industrialmente em banhos de sais, estas camadas foram observadas tanto na região da face como na região de assentamento.

A camada observada apresenta duas sub-camadas, sendo uma com tonalidade mais escura (externamente) chamada de compostos e uma com tonalidade mais clara (internamente) que é de difusão com modificação visível (nitrogênio em solução sólida), que será chamada de “clara”. Estas camadas foram reveladas por ataque químico Marble e são coerentes com o fenômeno de difusão de nitrogênio com uma frente de dissolução e acúmulo de carbono já descrito (PINEDO, 2000). As espessuras médias de cada camada modificada para todas as condições comparadas são apresentadas na Tabela 16 e micrografias, Figura 52 a Figura 54. A camada total visível em microscópio foi chamada de camada modificada, por ser apenas a parte visível da difusão. A região de difusão não pode ser determinada com precisão por esta metodologia.

Tabela 16- Espessuras médias de camadas superficiais modificadas.

Condição	Espessura média das camadas (μm)					
	Assentamento			Face		
	Camada Compostos	Camada Clara	Modificada Total	Camada Compostos	Camada "Clara"	Modificada Total
Banho sais	8	7	14	9	7	16
5N ₂ / 2h	0	0	0	0	0	0
5N ₂ / 4h	0	0	0	0	0	0
5N ₂ / 8h	4	8	12	0	0	0
25N ₂ / 2h	5	10	14	0	0	0
25N ₂ / 4h	27	10	36	0	0	0
25N ₂ / 8h	39	10	49	0	5	5

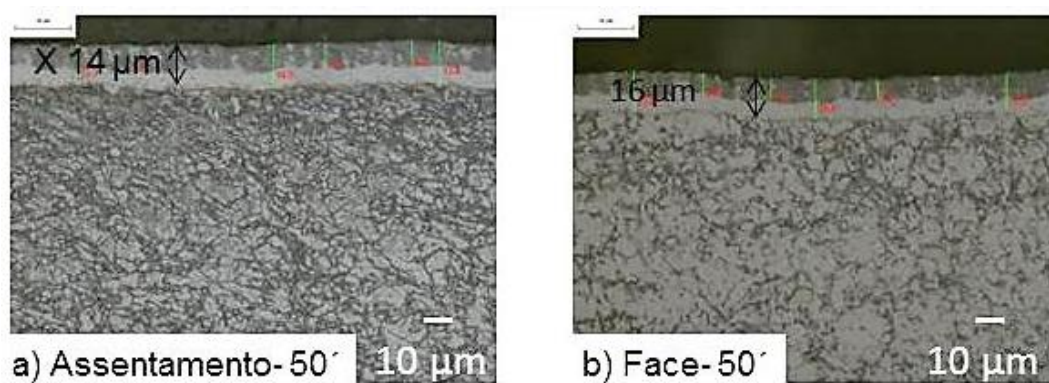


Figura 52- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a) e face b).
Nitretação industrial banhos de sais.

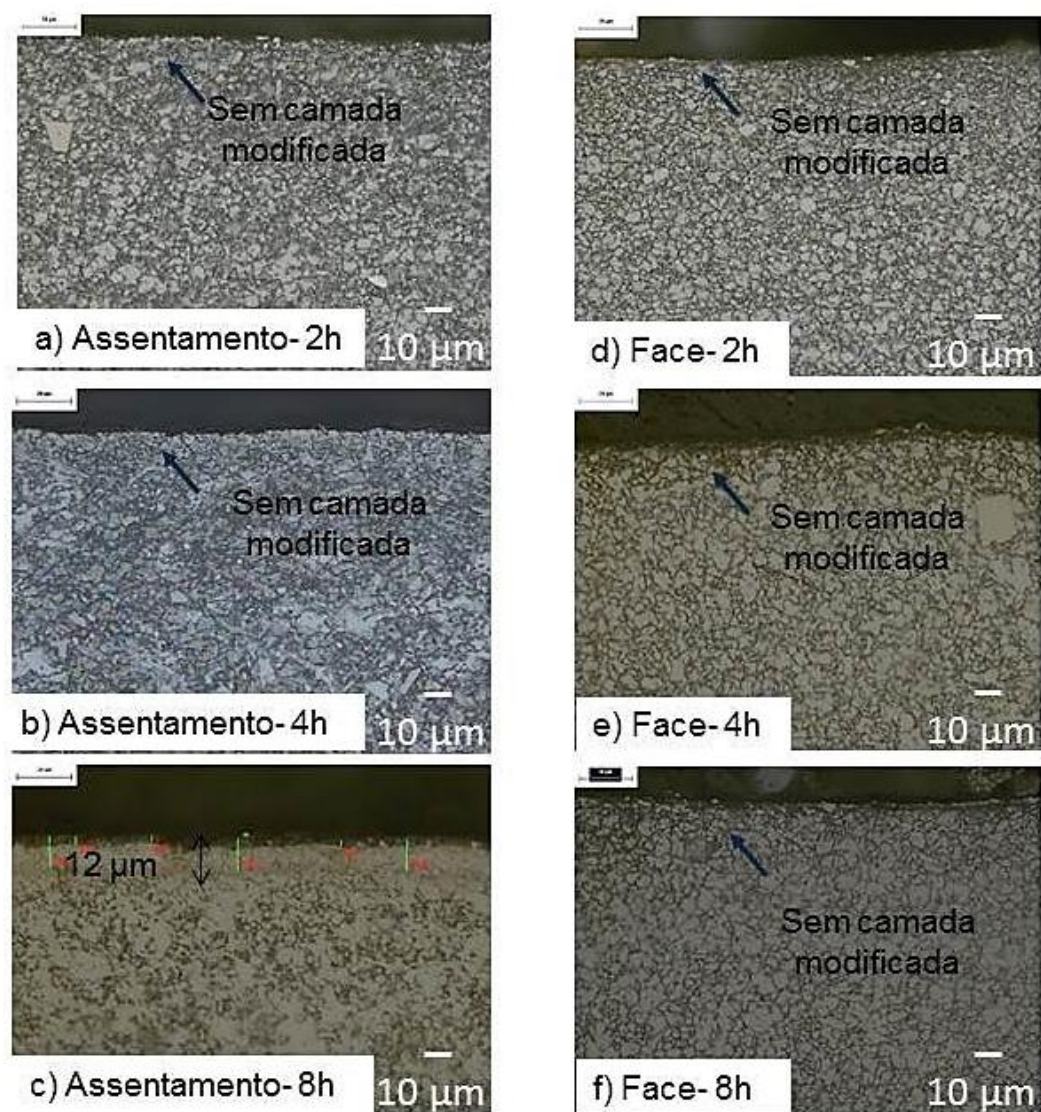


Figura 53- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a), b) e c) e face d), e) e f). Nitretação experimental plasma 5% N_2 + 75% H_2 + 20% Ar - 2h, 4h e 8h.

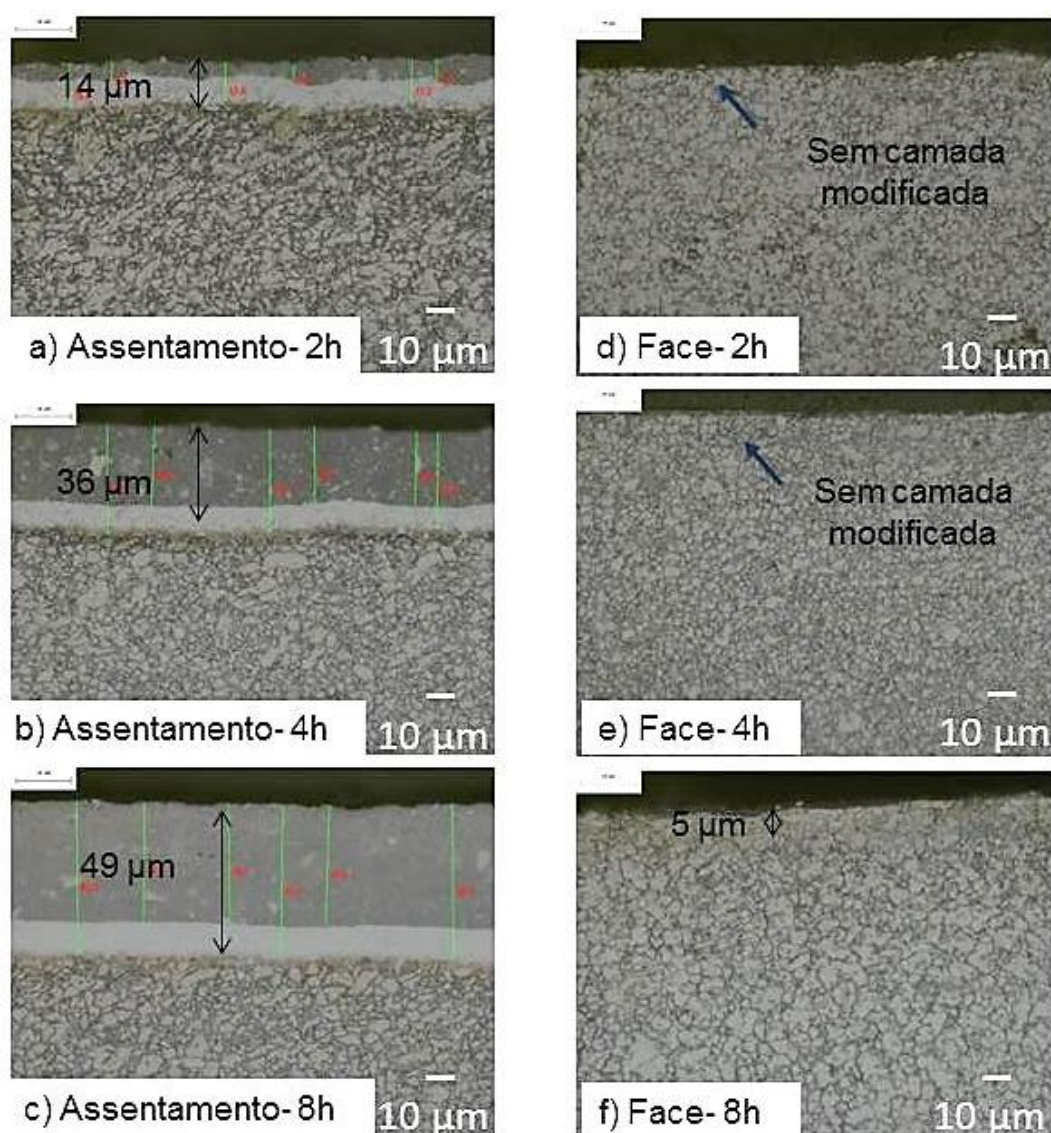


Figura 54- Micrografias das camadas modificadas. Regiões de assentamento a), b) e c) e face d), e) e f). Nitretação experimental plasma 25% N₂ + 55% H₂ + 20% Ar - 2h, 4h e 8h.

Adicionalmente, uma comparação das camadas formadas nas diversas condições de tratamento e regiões das válvulas é apresentada nas Figuras 55 e 56. Conforme estas figuras, para nitretação experimental a plasma, quanto maior o tempo de tratamento, maior a camada modificada, este resultado está coerente com a literatura (FOSSATI *et al.*, 2006), tendo uma diferença mais importante para a atmosfera de 25%N₂ na região de assentamento. Isto ressalta a importante dependência existente entre a concentração da atmosfera, os tempos de nitretação e a geometria das condições de nitretação a plasma. Para a condição de nitretação

em banhos de sais não foi evidenciado a dependência com a geometria da válvula, já que espessuras homogêneas foram encontradas ao longo de todo o perfil, que pode ser explicado pelo fato do banho de sais (líquido) envolver por igual toda a superfície da válvula, enquanto que na nitretação por plasma existe o fator de borda (devido a geometria).

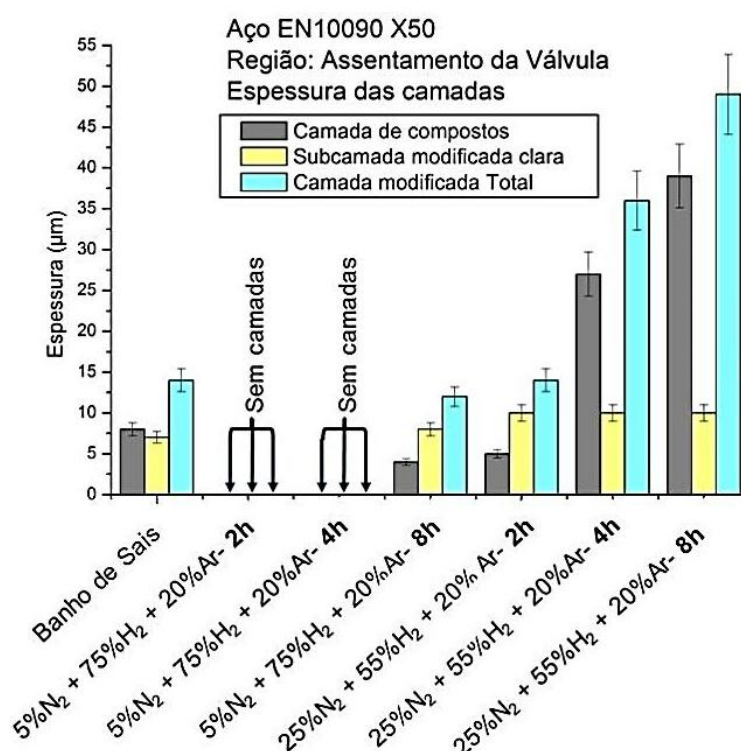


Figura 55- Comparação das camadas e subcamadas modificadas. Região do assentamento.

Condições: banhos de sais e experimental plasma 5%N₂ e 25%N₂- 2h, 4h e 8h.

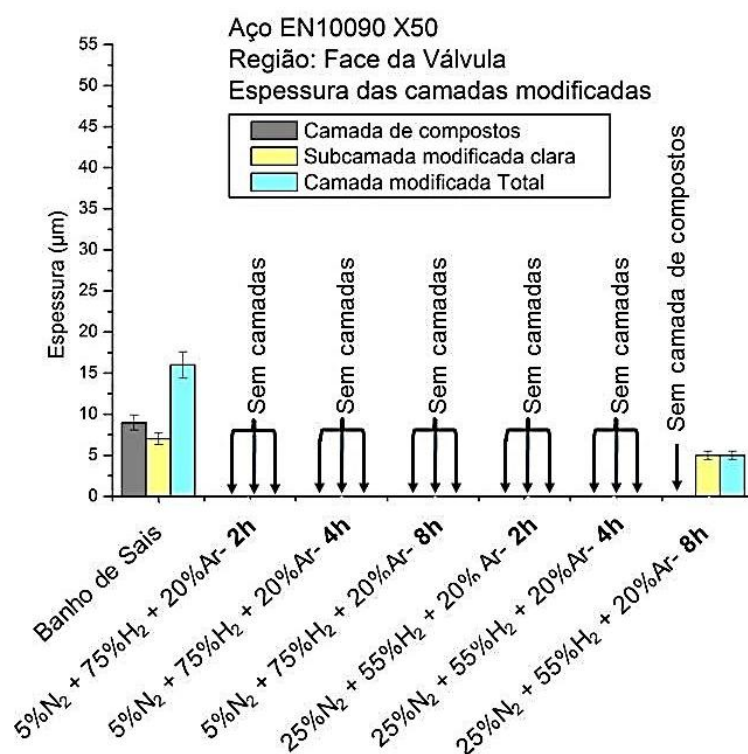


Figura 56- Comparações das camadas e subcamadas modificadas. Região da face.
Condições: banhos de sais e experimental plasma 5%N₂ e 25%N₂- 2h, 4h e 8h.

As camadas superficiais formadas possuem uma correlação direta com a dureza, sendo que a camada de compostos formada externamente apresenta dureza entre 1200 e 1400 HV_{0,025}, enquanto a camada com tonalidade clara apresenta dureza entre 500 e 600 HV_{0,025}, possivelmente a dureza é menor devido a pouca precipitação de nitretos de cromo e ferro e dissolução dos carbonetos (PINEDO, 2000). Ao final, a dureza apresenta valores que atingem rapidamente a dureza de núcleo, desde 500 até 350 HV_{0,025}.

Esta composição de duas regiões (clara e escura) foi obtida tanto para as nitretações experimentais a plasma como para nitretação em banhos de sais. A Figura 57 apresenta a correlação entre as camadas e a dureza para a nitretação experimental 25% N₂ por 8h na região de assentamento enquanto a Figura 58 apresenta a mesma correlação para a nitretação em banhos de sais na região de assentamento.

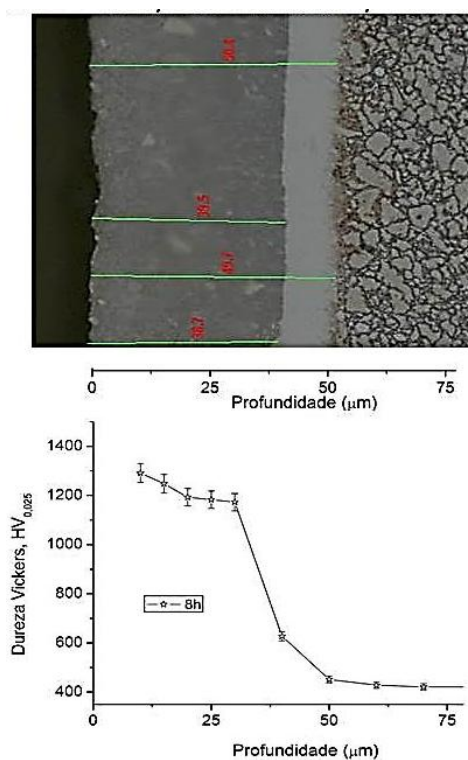


Figura 57- Comparação da micrografia com as durezas superficiais. Região de assentamento (maior camada modificada). Nitretação experimental plasma 25% N₂ + 55% H₂ + 20% Ar - 8h.

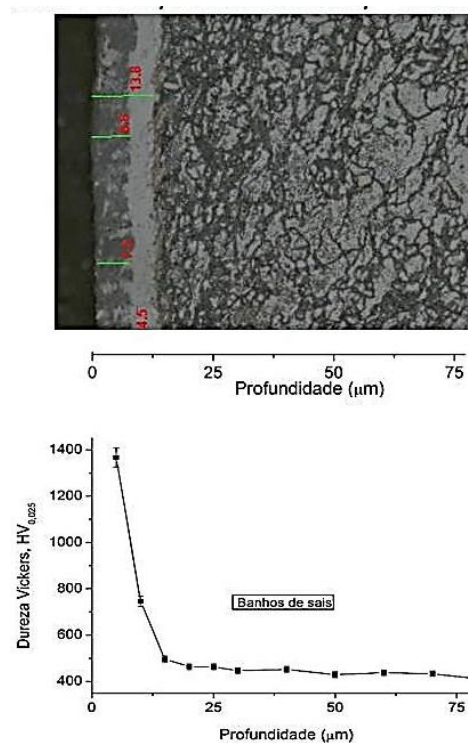


Figura 58- Comparação da micrografia com as durezas superficiais. Região de assentamento. Nitretação por banhos de sais.

A análise da microestrutura observada juntamente com o perfil de concentração de nitrogênio e carbono obtido por GDOS (realizado na face da válvula na condição de nitretação por banhos de sais) permitiu confirmar a natureza das camadas formadas (escura e clara) e descritas anteriormente. Verificou-se ainda a ocorrência do acúmulo de Carbono à frente da camada de difusão, confirmando o mecanismo relatado pela literatura, Figura 59.

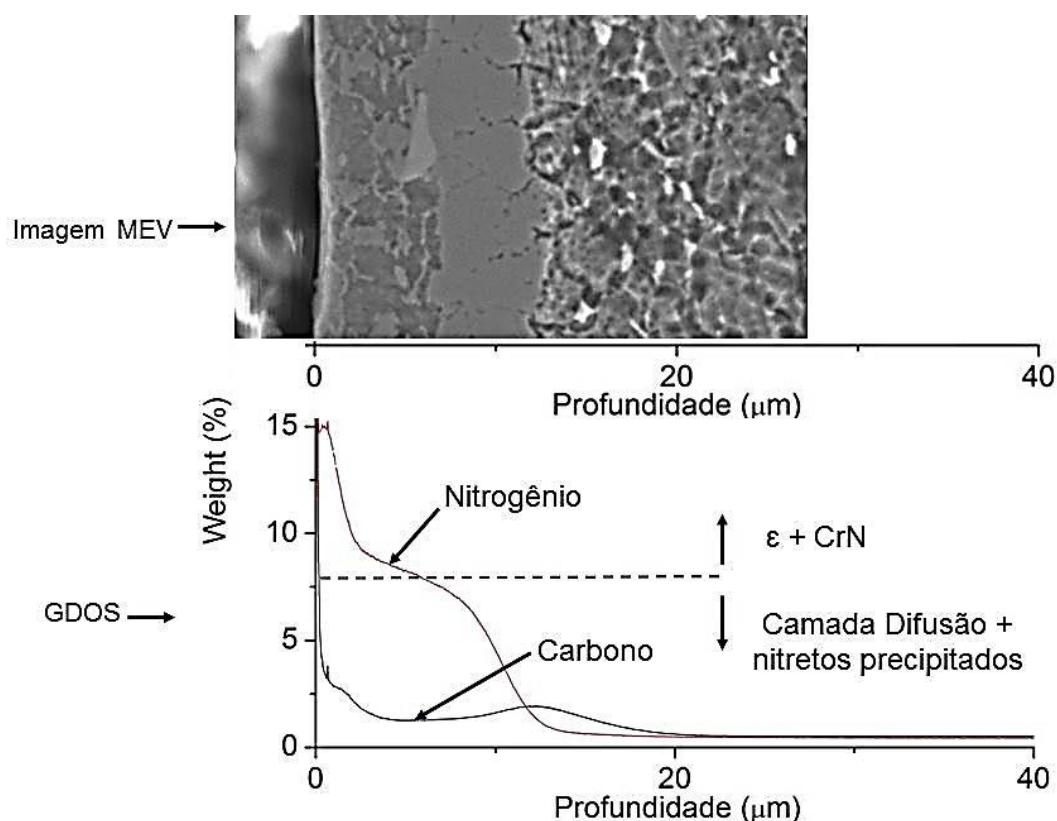


Figura 59- Análise química via GDOS. Região da Face. Nitretação por Banhos de sais.

Uma comparação similar foi realizada para a face da válvula na condição de nitretação experimental 25%N₂ por 8h, onde não foi observada a camada de compostos, Figura 60. Observou-se a difusão do nitrogênio, aliada à redução do teor de Carbono superficial. Neste caso, a redissolução de Carbono resultou em decarbonetação superficial localizada, decorrente do tratamento a plasma. Os resultados de GDOS estão coerentes com estudo realizado por KURZ, M.;

ITTINGER (DaimlerChrysler AG, 1999) em aço EN 10090 X90 nitretados em banhos de sais e a plasma.

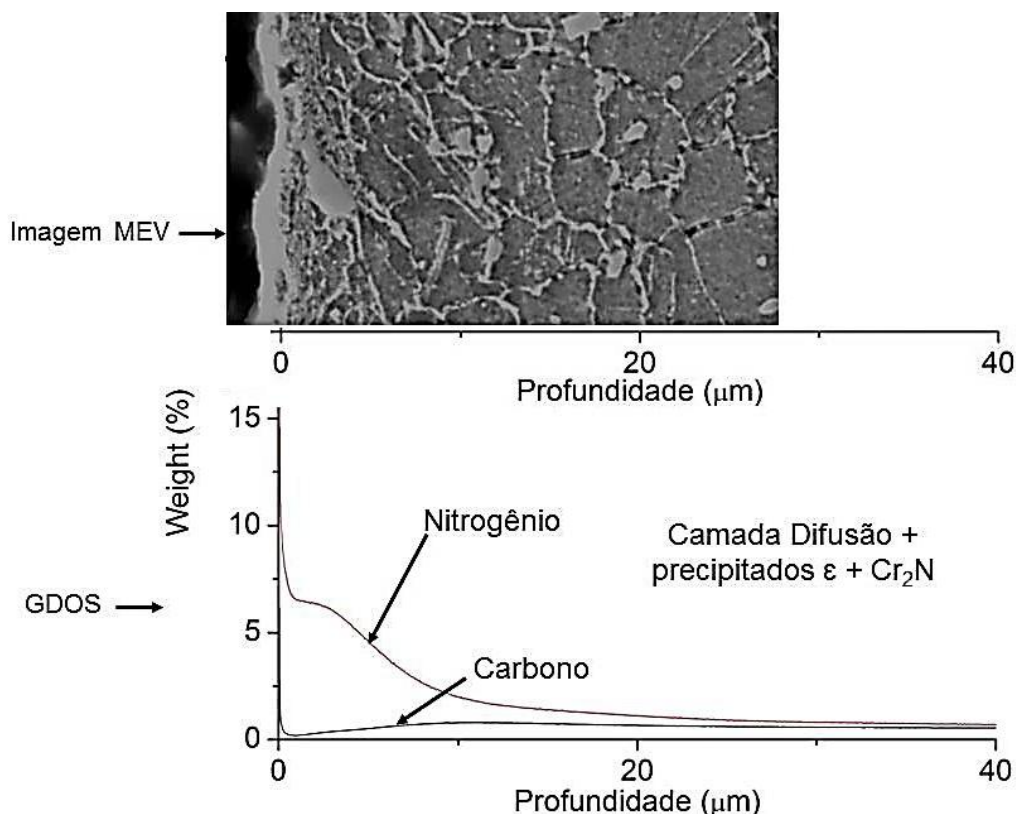


Figura 60- Análise química via GDOS. Região da Face. Nitretação experimental plasma $25\%N_2 + 55\%H_2 + 20\%Ar$ - 8h.

4.4.2 Avaliação comparativa em desgaste e rugosidade na região de assentamento da válvula.

Foram realizadas avaliações do coeficiente de atrito em tribômetro linear na região de assentamento (maior interesse para a aplicação) nas amostras no estado de fornecimento, nitretadas em banhos de sais e nitretadas experimentalmente com atmosfera contendo 5% N_2 e 25% N_2 . Antes do ensaio em tribômetro, foi avaliada a rugosidade superficial por meio do parâmetro Ra em 20 válvulas no assentamento retificado (condição de fornecimento) e o valor médio encontrado foi de 0,34 (+/- 0,07) μm para o lote utilizado neste trabalho.

Aumento da rugosidade foi observado para as condições de nitretação com atmosfera de 5% N₂ e 25% N₂ por tempos de 2h, 4h e 8h. Este aumento ocorreu devido à pulverização de átomos da superfície (*Sputtering*) do plasma sobre a superfície retificada, o que pode justificar este aumento (GAJENDRA *et al.*, 2006). Adicionalmente, o plasma mais intenso na região de assentamento pelo efeito da geometria do componente pode ter contribuído para o aumento observado na rugosidade (ALVES JR. *et al.*, 2006, DIONYSIO *et al.*, 2010). Vale destacar que a nitretação em banhos de sais não promoveu alterações na rugosidade superficial quando comparadas com as válvulas no estado de fornecimento, Figura 61.

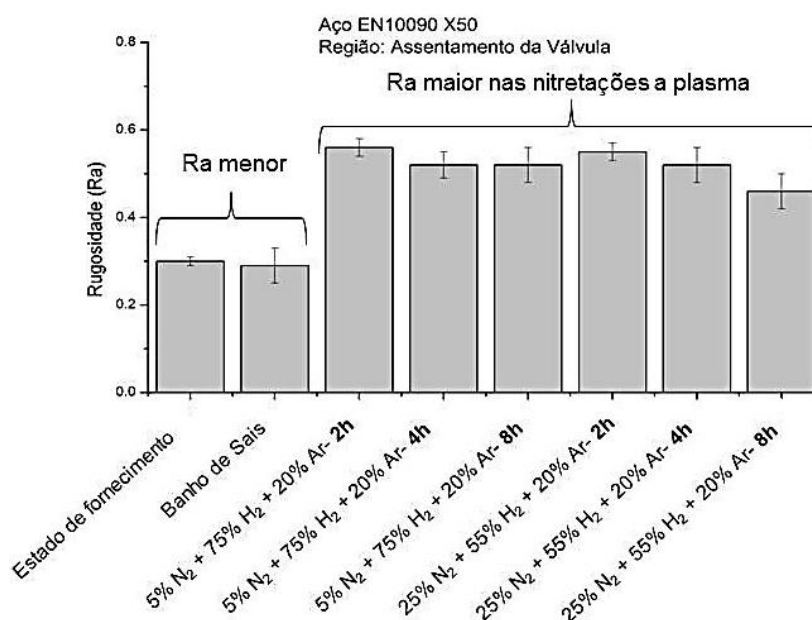


Figura 61- Rugosidade Ra. Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento, banhos de sais e experimental plasma 5%N₂ e 25%N₂

Em seguida, foram avaliadas as trilhas formadas no ensaio de desgaste em tribômetro linear. A avaliação comparativa da largura foi realizada, já que o volume desgastado não foi determinado em função da geometria complexa da região de assentamento (não plana). Mesmo assim, a largura pode ser utilizada de forma comparativa entre as diversas condições de tratamento utilizadas.

A largura de trilhas de desgaste foi medida em microscópio eletrônico de varredura. O coeficiente de atrito médio foi definido após acoplamento das

superfícies sendo tomados, para fins de padronização, os valores médios no percurso entre 60 e 120 m.

No ensaio realizado nas amostras no estado de fornecimento, verificou-se desgaste significativo, medido pela largura média da trilha formada (1,08 mm) e alto coeficiente de atrito médio (0,93), Tabela 17 e Figura 62.

Tabela 17- Resultados obtidos na região de assentamento para a amostra no estado de fornecimento.

Rugosidade	Camada		Tribômetro	
Ra médio (μm)	Espessura (μm)	Dureza superficial ($\text{HV}_{0,025}$)- à 0,01mm	Coeficiente de atrito médio (μ)	Largura média da trilha (mm)
0,30 (+/- 0,01)	Não nitretado	400	0,93	1,08

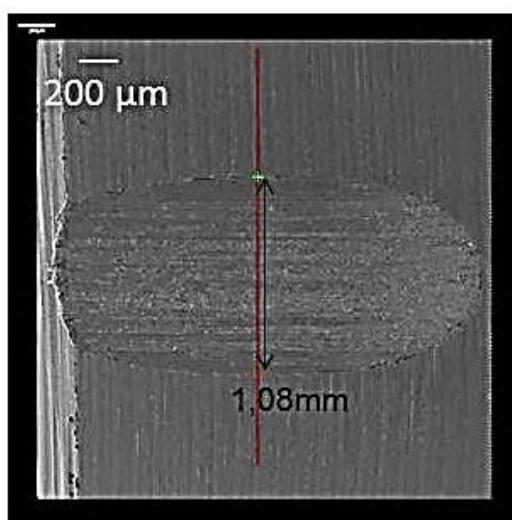


Figura 62- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Estado de fornecimento.

Para a condição de nitretação em banhos de sais, o desgaste medido pela largura das trilhas foi reduzido em comparação ao estado de fornecimento. A largura da trilha média foi de 0,39 mm enquanto o coeficiente de atrito médio foi reduzido para 0,79, Tabela 18 e Figura 63. Isto pode ser atribuído à formação de uma camada superficial de nitretos de alta dureza de Ferro e Cromo (LI e BELL, 2004; CHANG; CHEN, 2003].

Tabela 18- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento para a amostra nitretada em banhos de sais

Rugosidade	Camada		Camada	
	Espessura (μm)	Dureza superficial ($\text{HV}_{0,025}$)- à 0,01mm	Coefficiente de atrito médio (μ)	Largura média da trilha (mm)
0,29 (+/- 0,04)	14	1380	0,79	0,39

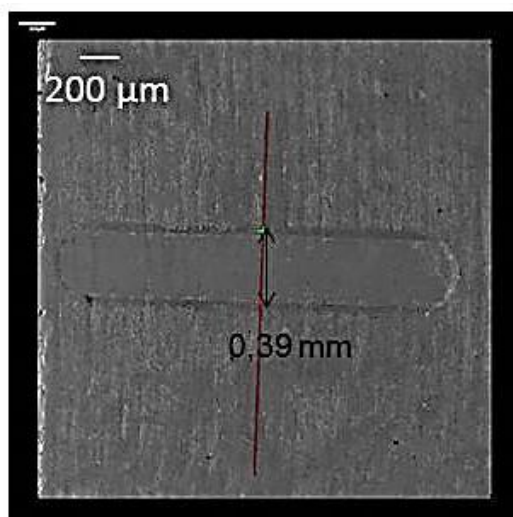


Figura 63- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação industrial em banhos de sais.

As amostras tratadas experimentalmente a plasma com atmosfera de 5% N_2 e 25% N_2 mostraram larguras de trilha relativamente constantes, independentemente do tempo de nitretação, possivelmente este comportamento foi devido a existência de nitretos (Cr e Fe) na região para todas as condições, conforme evidenciados pelos difratogramas, porém em alguns casos não visíveis pelas metodologias adotadas (no caso das nitretações de 5% N_2 por 2 e 4h), e no caso da dureza superficial, os pontos mais próximos da superfície, foram obtidos a uma profundidade de 0,01mm (sub- superficial), portanto possivelmente as camadas formadas foram suficiente para reduzir o desgaste significativamente para os parâmetros utilizados para todos os casos avaliados. Os valores encontrados para a largura de trilha estão entre 0,40 e 0,46 mm enquanto o coeficiente de atrito mostrou valores entre 0,69 e 0,83, Tabela 19 e Tabela 20 e Figura 64 e Figura 65.

Tabela 19- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento atmosfera 5% N₂ + 75% H₂ + 20% Ar por 2h, 4h e 8h.

Amostra	Rugosidade	Camada		Camada	
	Ra médio (μm)	Espessura (μm)	Dureza superficial (HV _{0,025})- à 0,01mm	Coeficiente de atrito médio- μ	Largura média da trilha (mm)
5%N ₂ - 2h	0,56 (+/- 0,02)	0	500	0,79	0,45
5%N ₂ - 4h	0,52 (+/- 0,03)	0	530	0,69	0,40
5%N ₂ - 8h	0,52 (+/- 0,04)	12	900	0,70	0,45

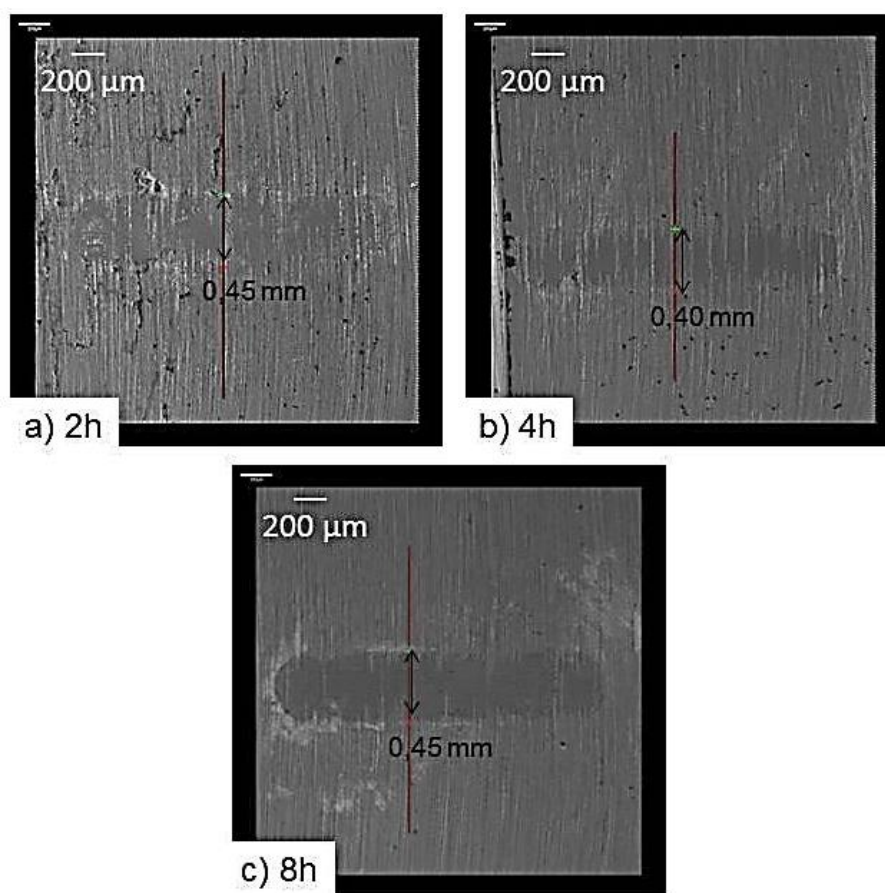


Figura 64- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 5% N₂ + 75% H₂ + 20% Ar. a) 2h, b) 4h e c) 8h.

Tabela 20- Resumo dos resultados obtidos na região de assentamento. Atmosfera 25% N₂ + 55% H₂ + 20% Ar- 2h, 4h e 8h.

Amostra	Ra médio (μm)	Espessura (μm)	Dureza superficial (HV _{0,025})- à 0,01mm	Coeficiente de atrito médio- μ	Largura média da trilha (mm)
25%N ₂ - 2h	0,55 (+/- 0,02)	34	1230	0,83	0,45
25%N ₂ - 4h	0,52 (+/- 0,04)	36	1400	0,82	0,46
25%N ₂ - 8h	0,46 (+/- 0,04)	49	1300	0,72	0,45

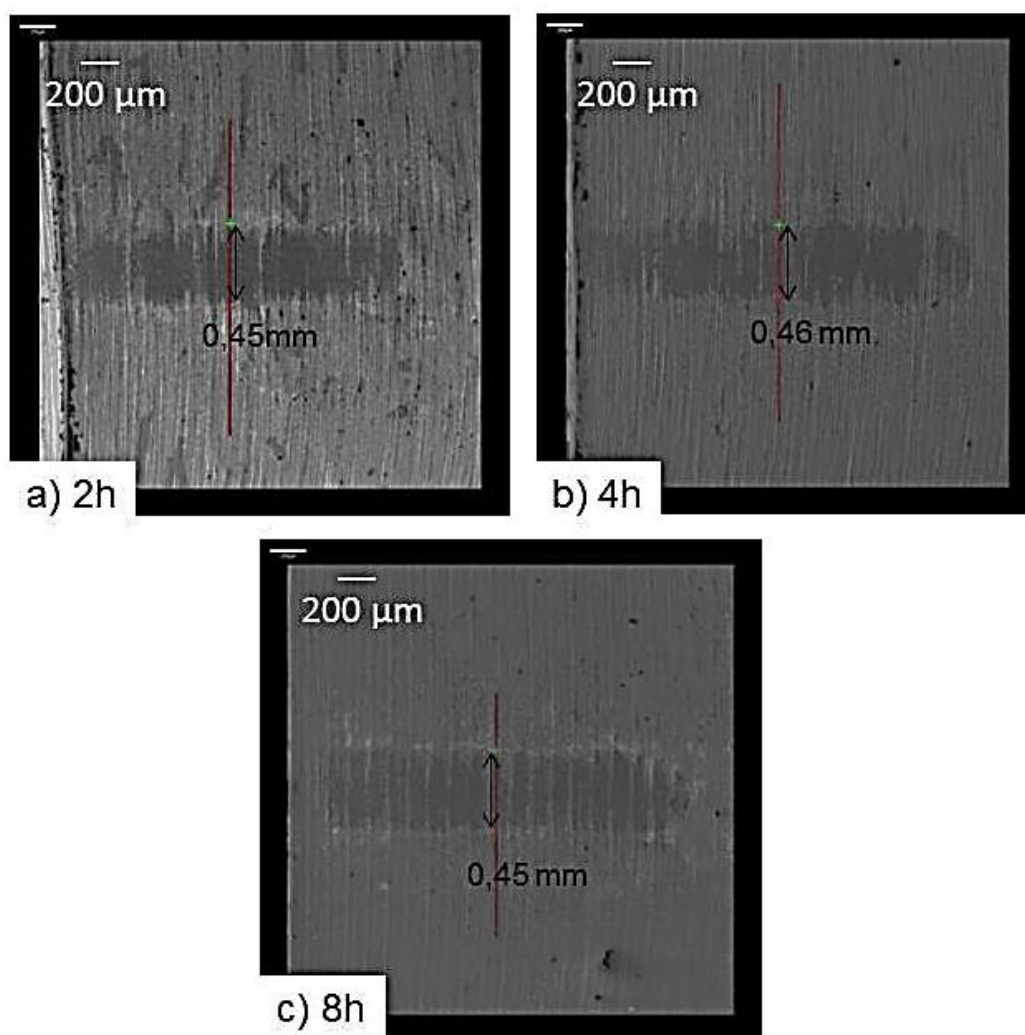


Figura 65- Trilha de desgaste formada. Região de assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20% Ar. a) 2h, b) 4h e c) 8h.

Tanto a nitretação experimental a plasma como em banhos de sais levaram à formação de trilhas de desgaste com menor largura, indicando o melhor desempenho com relação ao desgaste quando comparados ao estado de fornecimento, Figura 66, seguindo a tendência observada para o aço AISI 316L nitretado em que a formação de nitretos de Ferro e Cromo promoveu o endurecimento superficial (LI e BELL, 2004; CHANG e CHEN, 2003).

O estudo do comportamento ao desgaste do aço inoxidável AISI 316L (LI e BELL, 2004), mostrou que uma pequena diferença foi observada entre a fase S-phase (austenita expandida) com camada de cerca de 10 microns e camadas

contendo nitretos de Cromo e Fe (ϵ e γ') com camadas de até 75 microns. Da mesma forma, este estudo mostrou comportamento similar entre as camadas resultantes do processo de banhos de sais e das condições experimentais 5%N₂ e 25%N₂ (tempos: 2, 4 e 8h) para o aço EN 10090 X50, mesmo com espessura de camadas diferenciadas.

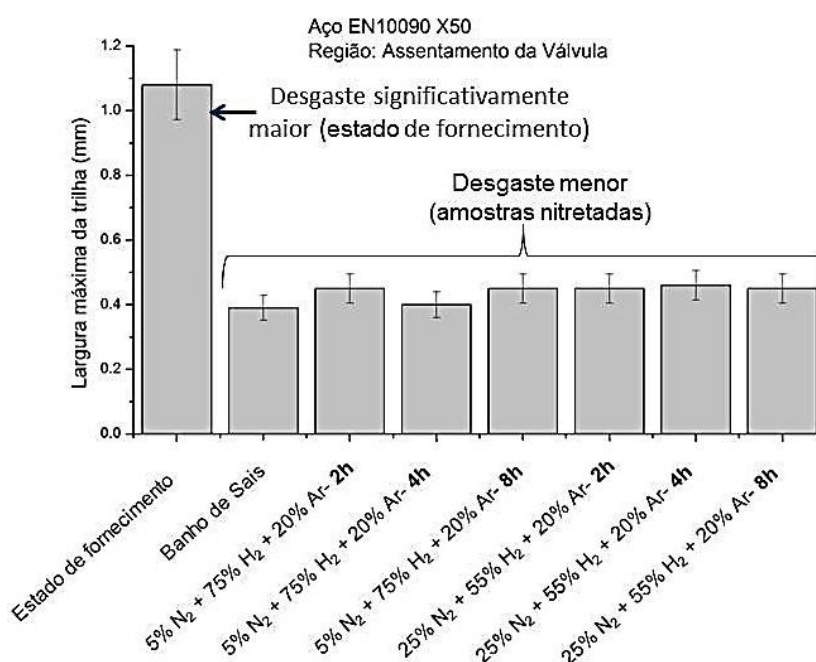


Figura 66- Largura máxima da trilha. Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento. Industrial em banhos de sais e experimental a plasma 5% N₂, 25% N₂.

As condições avaliadas apresentaram diferenças no coeficiente de atrito médio (μ), que variou entre 0,69 e 0,83 para as condições de nitretações e 0,93 para a condição de fornecimento, Figura 67 a Figura 71. Na amostra no estado de fornecimento, houve uma grande oscilação dos valores de coeficiente de atrito. Isto mostra que provavelmente o mecanismo de desgaste foi alterado, em decorrência da formação das camadas superficiais de elevada dureza obtidas durante a nitretação.

A grande oscilação do coeficiente de atrito, observada para a curva do ensaio das válvulas no estado de fornecimento pode ser explicada a partir do comportamento já relatado anteriormente para o aço inoxidável AISI 316L, em que

aparece um mecanismo combinado de adesão, abrasão e deformação plástica (LI e BELL, 2004) e também um desgaste acentuado.

A partir da análise dos coeficientes de atrito, observou-se que para todas as condições de nitreções, em média, os valores estão bastante próximos e menores em relação ao aço EN 10090 X50 no estado de fornecimento, a redução do coeficiente de atrito com a nitreção também é relatado em outras referencias (MENTHE e RIE, 2000; CHANG e CHEN, 2003), Figura 71.

Observa-se na condição de fornecimento (sem tratamento) que o possível mecanismo adesivo relatado para o AISI316L não tratado esteja presente. Isso pode justificar as quedas no coeficiente de atrito, que chegam a valores mínimos de até 0,60 e distorce o valor médio obtido para esta condição, que deveria ser um pouco mais elevado.

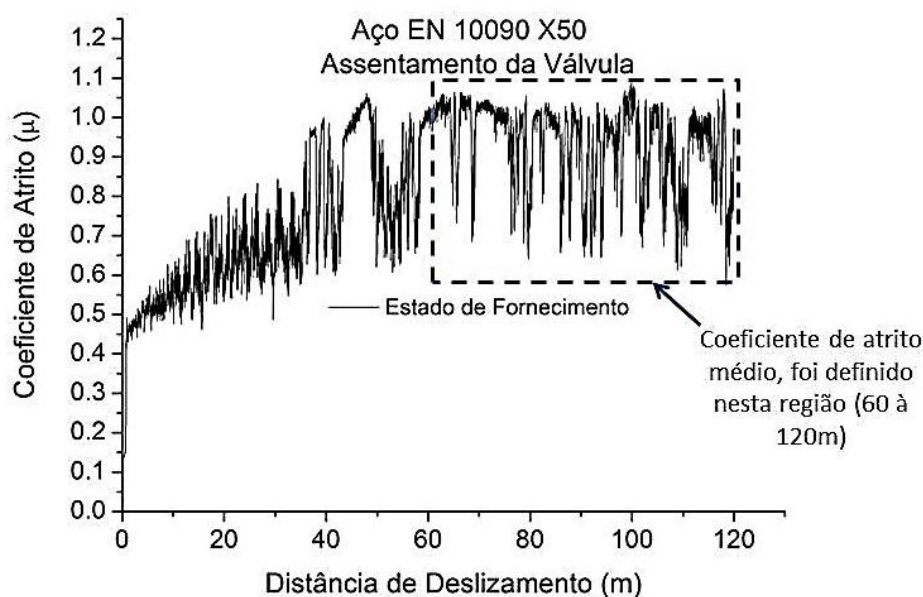


Figura 67- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Estado de fornecimento.

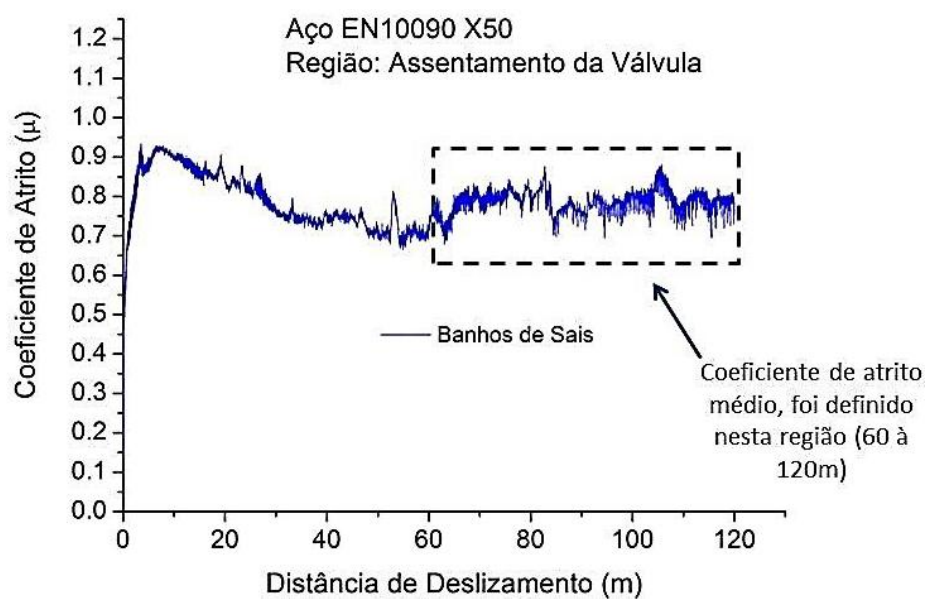


Figura 68- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação industrial banhos de sais.

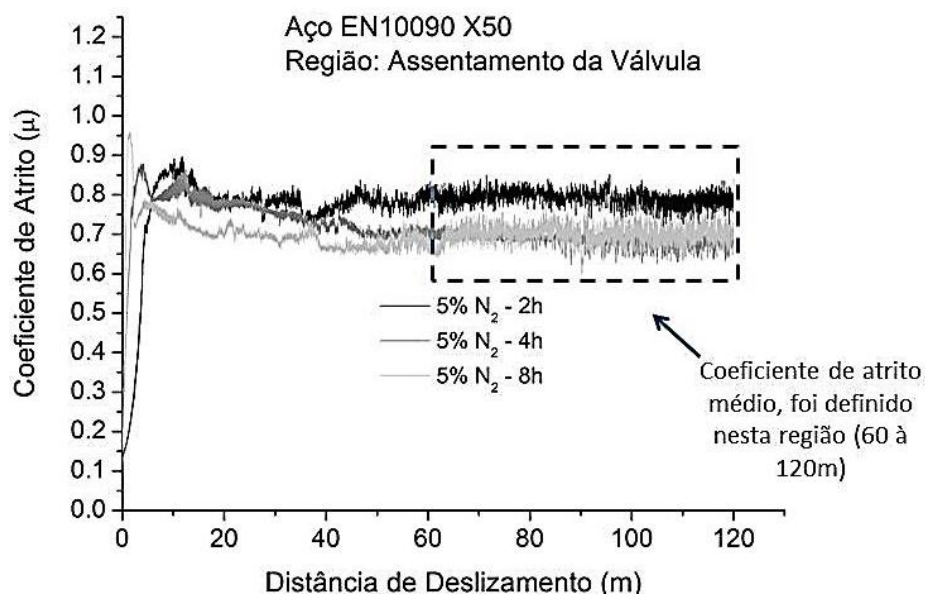


Figura 69- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 5% N_2 + 75% H_2 + 20%Ar.

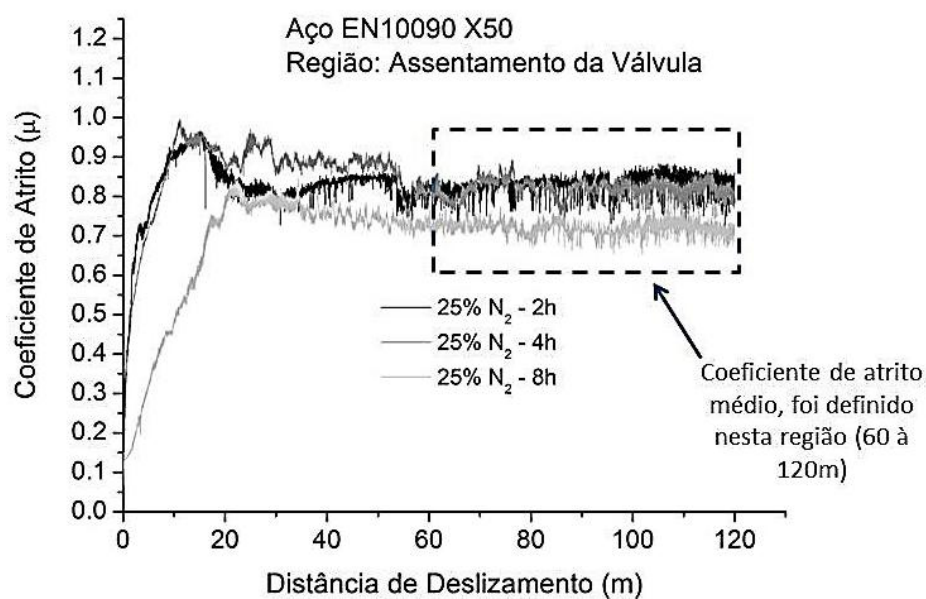


Figura 70- Coeficiente de atrito. Região do assentamento. Nitretação experimental plasma 25% N_2 + 55% H_2 + 20%Ar.

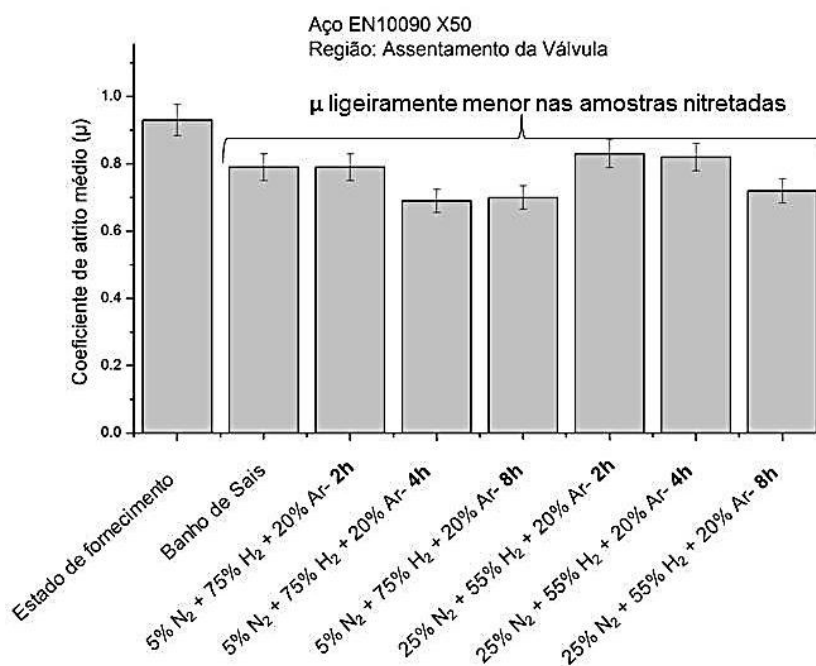


Figura 71- Coeficiente de atrito **médio**. Região do assentamento. Condições: estado de fornecimento, banhos de sais e experimental plasma 5% N_2 e 25% N_2 .

4.5 TRATAMENTO EM REATOR INDUSTRIAL A PLASMA

Considerando os resultados obtidos para o tratamento convencional em banhos de sais, que indicou a formação de uma camada de compostos densa e contínua com dureza que ultrapassou 700 HV que também se formou no assentamento da válvula para algumas condições dos tratamentos realizados em laboratório em reator por plasma com misturas nitrogênio/hidrogênio, foi sugerida a realização de ciclos industriais a plasma com adição de metano (CH_4) na atmosfera e nitrogênio mais elevado em relação às nitretações experimentais. Isto é justificado por duas razões principais: 1- a busca pela desestabilização dos nitretos, evitando a formação de camada de compostos (indesejada) e 2) avaliar o efeito da atmosfera na morfologia e composição das camadas, especialmente visando eliminar a descarbonetação comparados com as condições de nitretações realizadas em laboratório (condições 2 a 7).

4.5.1 Dureza Superficial

A medição da dureza no aço X50 tratado industrialmente a plasma indicou endurecimento superficial significativo. A maior dureza em comparação com o estado de fornecimento foi resultado da elevação do teor de nitrogênio e da presença de metano na composição da atmosfera, que permitiu difundir concomitantemente Nitrogênio e Carbono em quantidade maior para o interior do aço estudado, Figura 72 e Figura 73. Não foi observada camada de compostos superficialmente nas válvulas.

Em um estudo realizado com o aço AISI 316L, nitretação a plasma com atmosferas $75\text{N}_2+25\text{H}_2+\text{CH}_4$ a temperatura de 570°C (CHANG e CHEN, 2003), obteve-se valores de durezas similares entre 700 e $950\text{HV}_{0,1}$, próximo aos valores encontrados nas condições 8 e 9 deste estudo do aço EN 10090 X50. Também no trabalho de (CHANG e CHEN, 2003) é demonstrado que não existe um aumento significativo da dureza com o tempo de nitretação, devido à saturação a cerca de 5 h de tratamento.

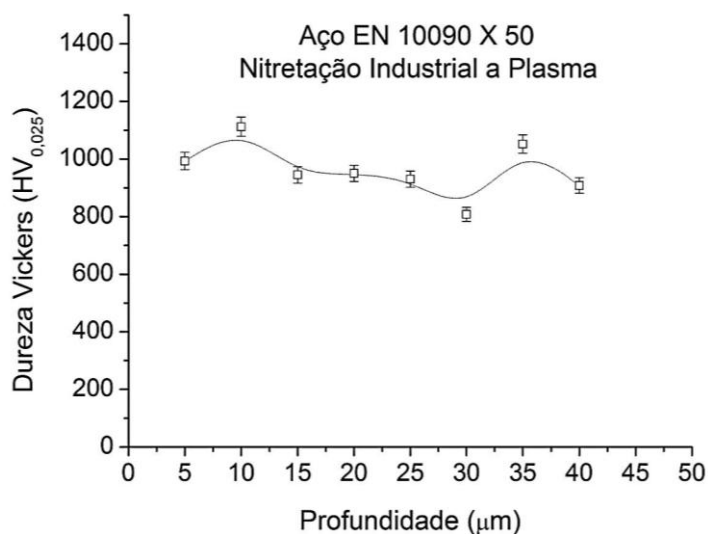


Figura 72- Perfil de microdureza superficial. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 8 (Tabela 14).

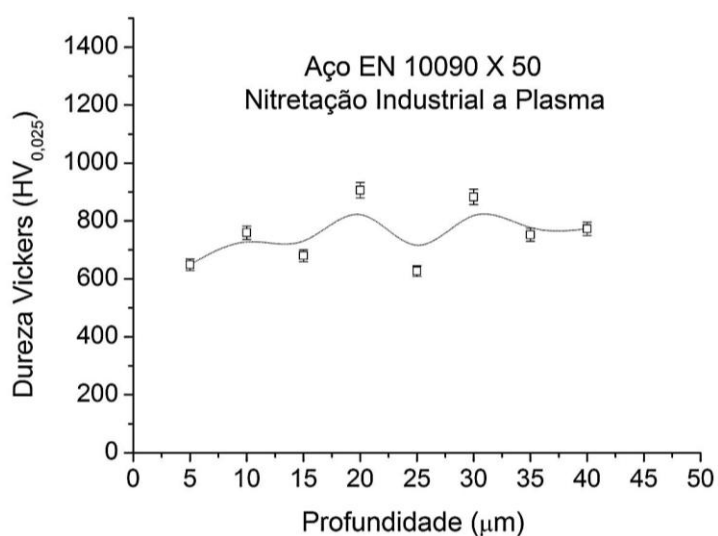


Figura 73- Perfil de microdureza superficial. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 9 (Tabela 14).

Pode-se observar que os ciclos propostos industrialmente para tratamento por plasma levaram a endurecimento médio de 960 HV (ciclo 4) e 750 HV (ciclo 5) e que ambos atendem à especificação requerida para a aplicação de válvulas. A dureza desenvolvida possivelmente está relacionada ao acréscimo de metano (CH_4) na

atmosfera de tratamento, o que auxiliou na difusão do nitrogênio através da difusão de carbono simultaneamente (formação de carbonetos).

4.5.2 Microestrutura e Fases formadas

O aço X50 submetido a tratamento de nitretação industrial a plasma conforme condições 8 e 9 (Tabela 14) mostraram microestrutura livre de camada de compostos. A zona de difusão apresentou grande quantidade de nitretos precipitados no contorno de grão e microestrutura fibrosa, o que levou a endurecimento significativo em relação ao material no estado de fornecimento, Figura 74 e Figura 75.

Como para as condições 4 e 5 foram observados a formação nitretos aciculares precipitados e microestrutura fibrosa isenta de camada de compostos e durezas entre 600 HV e 1000 HV (sem transformação) com presença de CrN (DRX). Possivelmente esta estrutura ocorreu devido aos tempos de nitretação diferenciados, principalmente no resfriamento de 3 h (contra 1h na nitretação experimental), além das atmosferas diferenciadas, condições similares são previstas na literatura (ALVES JR., 2001).

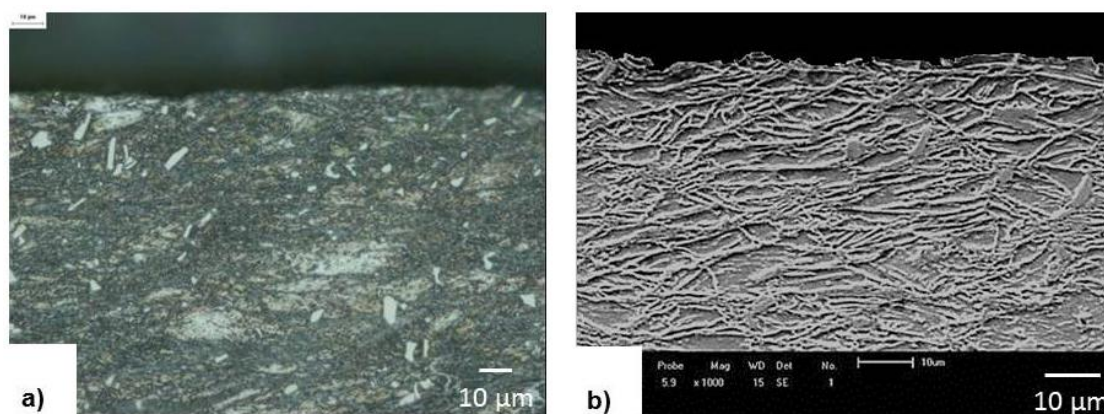


Figura 74- Microestrutura do aço EN 10090 X50. Região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 8. a) Imagem em microscópio confocal e b) Imagem MEV.

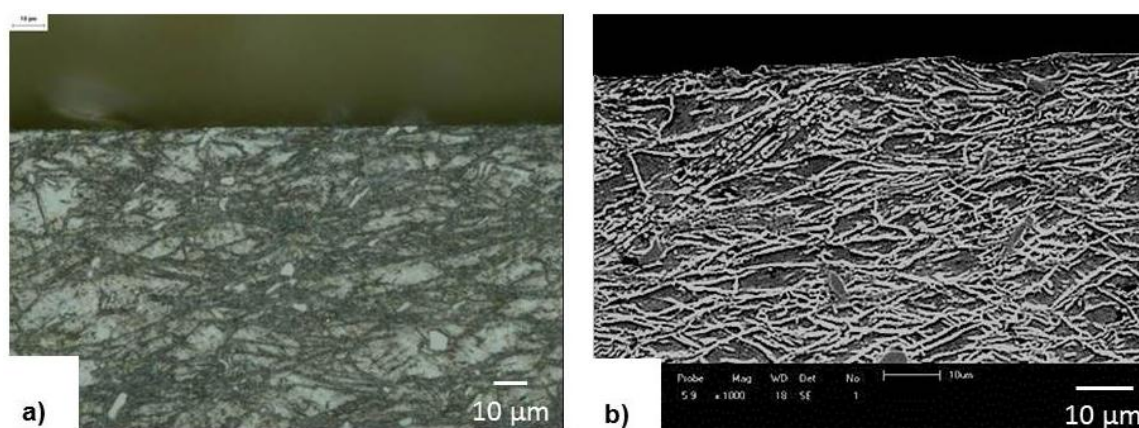


Figura 75- Microestrutura do aço EN 10090 X50 na região de assentamento. Nitretação industrial a plasma na condição 9. a) Imagem em microscópio confocal e b) Imagem MEV.

A partir das análises de difração de raios X realizadas no aço X50 tratado a partir de ciclos industriais a plasma, verificou-se formação de nitretos de cromo do tipo CrN e de ferro do tipo Fe_3N , além de maior formação de carbonetos de Cr (Cr_7C_3), Figura 76. Estas fases também foram encontradas no estudo com aços austenítico AISI316L com atmosfera contendo CH_4 (CHANG e CHEN, 2003), e estão de acordo com o esperado na literatura (PYE, 2003; ALVES JR., 2001).

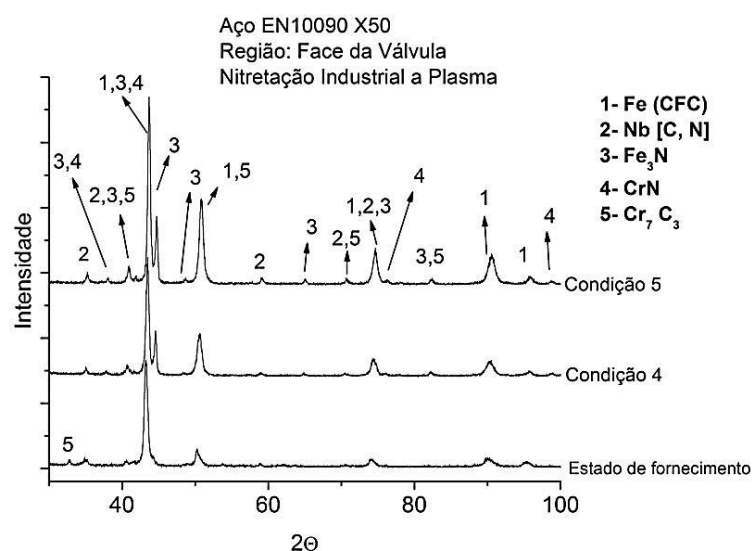


Figura 76- Difratoograma de Raios X do aço EN 10090 X50. Região do assentamento. Nitretação industrial a plasma nas condições 4 e 5.

5 CONCLUSÃO

- A nitretação em banhos de sais levou à formação de camadas de compostos (nitretos) contínua na superfície das válvulas, independentemente da região ou da geometria da mesma, em decorrência da concentração uniforme de nitrogênio ao redor das amostras.
- O tipo de camada formada para o aço X50 nitretado a plasma depende da combinação entre a atmosfera, tempo de tratamento e geometria do componente. O efeito de borda observado foi importante na formação de camada de nitretos no assentamento. A redução do teor de nitrogênio e do tempo suprimiu esta formação para algumas condições.
- O aço EN 10050 X50 apresenta mecanismos de formação de camadas complexo. Devido ao elevado teor de Cromo, forma-se uma camada de compostos superficial contendo Ferro e Cromo. Na interface com o substrato, esta camada começa a formar uma zona de difusão, que se forma a partir da dissolução dos carbonetos e segregação de carbono para o interior do aço. Uma região austenítica contendo nitrogênio em solução sólida e nitretos precipitados em contorno de grão se forma (zona de difusão). Esta dinâmica leva à formação de camadas nitretadas com espessura pequena para as válvulas.
- A dureza superficial obtida para o aço X50 tratado a plasma depende do tipo de camada formada. As maiores durezas foram obtidas na região de assentamento da válvula para atmosferas com maior concentração de N_2 (25%), e tempo (de 8h).
- Camadas de compostos na região de assentamento com dureza e espessura similar à nitretação em banhos de sais foram obtidas para nitretações em reator de laboratório com atmosfera $25\%N_2 + 55\%H_2 + 20\%Ar$, $540^\circ C$ e tempo de 2h.

- Avaliação comparativa para as condições estudadas mostrou que o coeficiente de atrito e a largura da trilha de desgaste foram reduzidas pela aplicação do tratamento termoquímico de nitretação, independentemente do processo adotado.
- A nitretação experimental a plasma indicou a possibilidade de ausência da camada de compostos pela adoção da atmosfera contendo 5% N_2 e tempo reduzido de tratamento (2 e 4h). Neste caso, independentemente da geometria do componente, a de compostos foi eliminada ou reduzida a espessura muito pequena, não sendo detectada pelas técnicas adotadas. Já a mistura de 25% N_2 indicou a formação de camada de compostos para a região de assentamento de forma independente ao tempo de tratamento.
- Para todas as condições estudadas, observou-se difusão superficial evidenciado pelos aumentos de dureza. Por outro lado, as atmosferas com baixo teor de nitrogênio levaram a menor elevação na dureza.
- A dureza de camada nitretada do aço X50 foi superior nas condições que apresentaram formação de camada de compostos. Por outro lado, a ausência de camada de compostos levou a endurecimento por soluções sólidas de nitrogênio em ferro e nitretos precipitados. Assim, os ciclos realizados em laboratório com mistura 5% N_2 + 75% H_2 + 20%Ar e 25% N_2 + 55% H_2 + 20%Ar mostraram menor endurecimento na camada de difusão, como consequência do menor quantidade de soluções sólidas de nitrogênio em ferro e ausência de nitretos precipitados nesta camada.
- O tratamento de nitretação a plasma a partir de atmosfera sem metano (CH_4) promoveu descarbonetação superficial do aço X50 nas nitretação de laboratório, o que limitou a elevação da dureza da superfície na face. O ciclo industrial a plasma com metano mostrou que é possível evitar a descarbonetação e promover a

formação de nitretos e carbonetos aciculares (fibrosos), que levam a uma maior dureza na camada tratada a plasma, mesmo sem camada contínua de compostos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar nitretações a plasma em laboratório com atmosferas com no mínimo 25%N₂, contendo também CH₄ sem camadas de compostos e aprofundar os estudos de desgaste, principalmente na região de assentamento da válvula.
- Avaliar a influência na nitretação a plasma para outras geometrias de válvulas.
- Avaliar o desempenho das válvulas nitretadas por plasma em condições reais de uso em motores (>700 °C e ambiente corrosivo).

REFERÊNCIAS

ALVES JR, C.; ARAÚJO, F.O.; RIBEIRO, K.J.B.; COSTA, J.A.P.; SOUSA, R.R.M.; SOUSA, R.S. Use of cathodic cage in plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p.2450–2454, 2006.

ALVES JUNIOR, Clodomiro. **Nitratação a Plasma: Fundamentos e Aplicações**. Natal: Ed.UFRN, 2001. 109 p.

AMERICAN SOCYTE METALS. **Alloy Phase Diagrams**. In: Metals Handbook, vol. 3, p. 1741, 1992.

AMERICAN SOCYTE METALS. **Engineering Surface**. In: Metals Handbook, vol. 5, p. 2535, 1994

AMERICAN SOCYTE METALS. **Heat Treating**. In: Metals Handbook, vol. 4, p. 619, 1991.

ASGARI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R.; HOEL. R. Microstructural characterization of pulsed plasma nitrided 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 425-434, 2011.

ASGARI, M.; BARNOUSH, A.; JOHNSEN, R.; HOEL. R. Small-scale structural and mechanical characterization of the nitrided layer in martensitic steel. **Tribology International**, v. 61, p. 109–115, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: informação e documentação: apresentação de citações em documentos. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6024**: Numeração progressiva das seções de um documento. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR14724**: Informações e Documentação- Trabalhos Acadêmicos- Apresentação. Rio de Janeiro, 2002.

BERG, M.; BEDTZ-JORGENSEN, C.V.; REITZ, H.; SCHWEITZ, K. O.; CHEVALIER, J.P.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. Plasma nitriding of steels. **Surface & Coatings Technology**, v. 124, p. 25–31, 2000.

BERNARDELLI, E.A. **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Inoxidável 15-5 PH**. 94 f. Dissertação (Mestrado)- PPGEM, UTFPR, Curitiba, 2007.

BERRY, F.G.; HONEYCOMBE, R.W.K. The isothermal decomposition of austenite in Fe-Mo-C alloys. **Metalurgical Transactions**, v.1, n. 12, p.3279- 3286, 1970.

BONG-YONG, J.; MYUNG-HO K. Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 137, p. 249 – 254, 2001.

BORGES, C.F.M.; HENNECKE, S.; PFENDER, E. Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasma-nitriding process. **Surface & Coatings Technology**, v.123, p. 112–121, 2000.

BORGIOLO, F.; FOSSATI, A.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature. **Surface & Coatings Technology**, v.200, p.2474– 2480, 2004.

CHANG, C.N.; CHEN, F.S. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized. **Materials Chemistry And Physics**, v. 82, p.281-287, 2003.

CHAPMAN, G. **Glow Discharge Process: Sputtering and Plasma Etching**. New York: J.Wiley & Sons, 1980. 432p.

CHIH-NENG C.; FAN-SHIONG C. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, p. 281–287, 2003.

DIONYSIO, M.O.; CAMPOS, M.; KAPP, M.; DE SOUZA,S.; DE SOUZA, S.D. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316 L stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p.3623–3628, 2010.

EUROPEAN STANDARD. **NF EN 10090**: Valve Steels and alloys for internal combustion engine. França. 1998.

FOSSATI, A.; BORGIOLI, F.; GALVANETTO, E.; BACCI, T. Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p.3511 – 3517, 2006.

GAJENDRA, P. S.; ALPHONSA, J.; BARHAI, P.K.; RAYJADA, P.A.; RAOLE, P.M.; MUKHERJEE, S. Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 5807–5811, 2006.

GRZESIK, Z.; SMOLA, G.; ADAMASZEK, K.; JURASZ, Z.; Mrowec, S. Thermal Shock Corrosion of Valve Steels Utilized in Automobile Industry. **Oxid Met**, DOI 10.1007/s11085-013-9363-5, 2013.

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. **Coatings Tribology**: Properties, Techniques and applications in Surface Engineering. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1994. 441p.

JINDAL, P.C. Ion Nitriding of Steels. **Journal of Vacuum and Science Technology**, v.15 (2), p.131 – 317, 1978.

JUNIOR, M.W. **Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em baixas temperaturas**. 94 f. Tese (Doutorado)- PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2002.

KLUEH, R.L.; HASHIMOTO, N.; MAZIASZ P. J. Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels. **Scripta Materialia**, v. 53, p.275–80, 2005.

KURZ, M.; ITTINGER, E. Formation of Nitride Layers in the Nitrocarburizing of Engine Valves. **Magazine Praktische Metallographie/Practical Metallography**, v.36, p. 4, 1999.

LEPIENSKI C.M.; NASCIMENTO F.C.; FOERSTER C.E.; DA SILVA S.L.R.; SIQUEIRA C.J.M.; ALVES C.J.R. Glow discharge nitriding in AISI 304 at different nitrogen–hydrogen atmospheres: structural, mechanical and tribological properties. **Materials Science and Engineering**, v. 489, p.201–206, 2008.

LEYLAND, A.; LEWIS, D.B.; STEVENSON, P.R.; MATTHEWS A. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 62 , p.608—617, 1993.

LI C. X., Bell T. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2036–2049, 2006.

Li, C. X., Bell, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. **Wear**, v. 256, p.1144–1152, 2004

LI, G.J.; PENG, Q.; WANG, J.; LI, C.; WANG, Y.; GAO, J.; CHEN, S.Y.; SHEN, B.L. Surface microstructure of 316L austenitic stainless steel by the salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process known as QPQ. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.2865–2870, 2008.

LI, Y ; WANG, Z; WANG, L. Surface properties of nitrided layer on AISI 316L austenitic stainless steel produced by high temperature plasma nitriding in short time. **Applied Surface Science**, v.298, p.243-250, 2014.

LIGHTFOOT, J; and JACK, D.H. Kinetics of Nitriding With and Without White Layer Formation. **Heat Treatment**, v.12-13, p. 59-65, 1973.

Lo, K.H.; Shek, C.H.; Lai, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, v. R 65, p. 39–104, 2009.

MANOVA, D.; LUTZ, J.; MÄNDL S. Sputtering effects during plasma immersion ion implantation of metals. **Surface and Coating Technology**, v.204, p.2875-2880, 2010.

MENTHE, E.; RIE, K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, v.116–119. p.199–204, 2000.

MENTHE, E.; RIE, K.T.; SCHULTZE, J.W.; SIMSON, S. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.74-75, p.412-416, 1995.

MICHLER, T. Influence of plasma nitriding on hydrogen environment embrittlement of 1.4301 (304) austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 1688–1695, 2008.

MINGOLO, N.; TSCHIPTSCHIN A.P.; PINEDO, C.E. On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 4215–4218, 2006.

OLIVEIRA, R.M.; UEDA M.; SILVA, L.L.G.; REUTHER H.; LEPIENSKI C.M. Characteristics of austenitic stainless steel nitrided in a hybrid glow discharge plasma. **Braz. J. Phys**, v. 39, p. 3, 2009.

PINEDO, C. E. **Estudo Morfológico e Cinético da Nitretação por Plasma do Aço Inoxidável Martensítico AISI 420**. 176 f. Tese (Doutorado) - Curso de Reatores Nucleares de Potencia e Tecnologia do Combustível Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.

PINEDO, C.E. Nitretação por Plasma, Anais do I Seminário Internacional de Engenharia de Superfície, Ed. Núcleo de Pesquisas Tecnológicas da Universidade de Mogi das Cruzes, p.13-26, 1995.

PYE, D. **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. Ohio: ASM International, 2003. 269.p.

RABINOWICZ, E. **Friction and Wear of Materials**. 2° ed. Nova Iorque: John Wiley e Sons Inc.,1995. 315p.

RUSET, C.; CIUCA, S.; GRIGORE, E. The influence of the sputtering process on the constitution of the compound layers obtained by plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**, v.174 –175, p.1201–1205, 2003.

SENNOUR M; JOUNEAU P.H.; ESNOUF C. TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrided pure Fe–Cr alloys. **Journal of Materials Science**, v. 39, p.4521–31, 2004.

SHARMA, M.K.; SAIKIA, B.K.; PHUKAN, A.; GANGULI, B. Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N₂ and N₂–H₂ dc pulsed discharge. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 2407–2413, 2006.

SINGHA, V.; MARCHEVB, K.; COOPERC, C.V.; MELETIS, E.I. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.160, p. 249–258, 2002.

STANDARTS RENAULT. **02-60-206**: Nitriding of steels. França, 2011.

STANDARTS RENAULT. **Política Técnica Renault**: Válvulas. Norma Renault. França, 2004.

TOTTEN, G.E.; YAN, M. **Steel Heat Treatment**: Metallurgy and Technologies. 2nd ed. London: CRC Press, 2006. 848 p.

TSUJIKAWA, M.; YAMAUCHI, N. ; UEDA, N., SONE, T.; HIROS, Y. Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel. *Science Direct*, v. 193, p. 309– 313, 2005.

TUCKART, W.; FORLERER, E.; LURMAN, L. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p. 199–202, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Biblioteca Central. **Normas para apresentações de trabalhos**: gráficos. Curitiba: Editora da UFPR, 2000. v. 10.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Biblioteca Central. **Normas para apresentações de trabalhos**: redação e editoração. Curitiba: Editora da UFPR, 2000. v. 8.

WANG, J.; LIN, Y; YAN, J.; ZEN, D.; ZHANG, Q.; HUANG, R.; FAN, H. Influence of time on the microstructure of AISI 321 austenitic stainless steel in salt bath nitriding. **Surface & Coatings Technology**, v.206, p.3399–3404, 2012.

ZABALA, A.I. **Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor**. 1° ed. Bogotá: Limusa, 1981. 410 p.